

RUMPFNIVEAU-
PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE
UND
SEKUNDÄRELEKTRONEN-EMISSION
KLEINER FREIER METALLCLUSTER

DISSERTATION
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Vorgelegt von

Patrice Oelßner, geb. am 2. April 1978 in Berlin
aus Rostock

Gutachter:

1. Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer
Institut für Physik, Universität Rostock
2. Prof. Dr. Bernd v. Issendorff
physikalischen Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Eingereicht am: 22. April 2016

Verteidigt am: 24. Juni 2016

Kurzfassung

Erstmals wurden die 4f-Rumpfniveaus massenseparierter kleiner Blei- und Goldcluster in der Gasphase am FEL FLASH vermessen. Für die anionischen Goldcluster mit $N = 39-130$ Atomen wurde eine Verschiebung der Bindungsenergie als Funktion der Clustergröße gemessen und entspricht den Vorhersagen des Metallkugelmodells. Bei der Messung anionischer Bleicluster $N = 8-75$ zeigte sich für Bleicluster $N < 20$ systematische Unterschiede zu Messungen der Blei 5d-Niveaus. Mögliche Erklärungen werden diskutiert.

Die in allen Messungen auftretende Sekundelektronen-Emission wurde mittels einer Monte-Carlo-Simulation analysiert. Damit konnte die beobachtete Abhängigkeit von der Clustergröße erklärt werden.

Abstract

For the first time 4f-core levels of mass-separated small Lead and Gold-Clusters in their gaseous phase were measured at the FEL FLASH. Anionic Gold-Clusters of $N = 39-130$ atoms showed a binding energy shift by cluster size that conformed with the predictions of the metallic sphere model. Measurements of anionic Lead-Clusters of $N < 20$ atoms resulted in systematic differences between measurements of 5d-core levels. Possible explanations are discussed. Emissions of secondary electrons, which were detected in all experiments, were analysed by means of a Monte-Carlo-Simulation. Thus the observed link to cluster size could be established.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Clusterphysik	3
2.1.1. Metallcluster	3
2.1.2. Jelliummodell	6
2.1.3. Metallkugelmodell	7
2.2. Photoelektronenspektroskopie	9
2.2.1. Kurze Geschichte der Photoelektronenspektroskopie	9
2.2.2. Die Photoelektronenspektroskopie als Untersuchungsmethode	10
2.3. Stand der Forschung	19
2.3.1. PES an Clustern auf Oberflächen	19
2.3.2. Valenzband-PES an freien Clustern	21
2.3.3. Rumpfniveau-PES an freien Clustern	22
2.3.4. Elektronische Eigenschaften freier Metallcluster	27
2.3.5. Gold und Goldcluster	31
2.3.6. Bleicluster	33
3. Das Experiment	35
3.1. Versuchsaufbau	36
3.1.1. Laserverdampfungs-Clusterquelle	36
3.1.2. Flugzeitmassenspektrometer	37
3.1.3. Elektronenspektrometer	38
3.1.4. Der VUV-Freie-Elektronen-Laser FLASH	46
3.2. Messmethode und Auswertung	47
3.2.1. Datenaufnahme	47
3.2.2. Wellenlängendrift des FLASH	54
3.2.3. Detektorproblematik	57
4. Simulation der Sekundärelektronenemission	59
4.1. Grundlagen für die Simulationsrechnung	60
4.2. Beschreibung der Simulation	64
4.2.1. Das primäre Photoelektron (1. Stufe)	64
4.2.2. Der Weg durch den Cluster und die Emission (Stufe 2 und 3) . .	65
4.3. Ansätze zur Weiterentwicklung der Simulation	68

5. Ergebnisse und Diskussion	71
5.1. Spektroskopie der 4f-Energieniveaus von Bleiclusteranionen	71
5.2. Spektroskopie der Gold-4f-Energieniveaus	76
5.3. Sekundärelektronenspektroskopie und Simulation	80
6. Zusammenfassung	89
7. Danksagung	91
A. Anhang	93
A.1. PE-Spektren von Bleicluster-Anionen	93
A.2. PE-Spektren von Goldcluster-Anionen	101
A.3. Quellcode Simulation	118
A.4. Quellcode zur FEL-Drift Korrektur	127
B. Literatur	131

1. EINLEITUNG

In Hinblick auf das Ziel der Physik, Gesetzmäßigkeiten der unbelebten Natur zu erkennen und mit mathematischen Mitteln zu beschreiben, wurden im vergangenen Jahrhundert enorme Fortschritte erreicht. Speziell im Bereich der Atom- und Festkörperphysik ging man Anfang des 20. Jahrhunderts zwar schon von Atomen und der periodischen Anordnung selbiger im Kristallgitter aus. Der direkte Nachweis für beides war aber noch nicht erbracht. Das gelang Anfang des 20. Jahrhunderts, ebenso wie eine schlüssige Beschreibung beider Systeme, die der Vielzahl ihrer Eigenschaften gerecht wird.

Zwischen Atom und Festkörper existiert ein Übergangsbereich, in dem die Materie teils erheblich andere Eigenschaften als bei Atom oder Festkörper aufweist und in dem die Clusterphysik angesiedelt ist. Diese anderen Eigenschaften sind abhängig von der Größe der Cluster, wobei es sowohl zu stetigen als auch sprunghaften Änderungen der Eigenschaften mit der Clustergröße kommt.

Lange Zeit war der Bereich zwischen Atom und Festkörper aufgrund noch unzulänglicher Untersuchungsmethoden der Experimentalphysik kaum zugänglich. Aber schon Faraday beschrieb 1857 [1], dass kolloidales Gold (Goldaggregate im μm -Bereich [2–5]) tiefrot und nicht golden wie der Festkörper erscheint. Seit einigen Jahrzehnten ist es möglich, Nanopartikel unterhalb von 100 nm experimentell zu untersuchen. An Goldclustern zeigen sich z. B. eine deutliche Verringerung der Schmelztemperatur gegenüber dem Festkörper [6], Ferromagnetismus [7] oder auch katalytische Eigenschaften bei der CO_2 -Aufspaltung, während makroskopisches Gold als Edelmetall nahezu inert und nicht magnetisch ist [8, 9]. Diese zum Teil überraschenden Befunde sind noch nicht vollständig verstanden. Ein tieferes Verständnis dieser Eigenschaften setzt fundiertere Kenntnis der elektronischen Struktur der Cluster bzw. der Atome im Cluster voraus. Den Zugang zu den elektronischen Eigenschaften der Cluster bietet die Photoelektronenspektroskopie (PES). Sie ermöglicht es, durch die Nutzung entsprechend energiereichen Lichts, ein Abbild des Elektronensystems zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf Experimente an freien Blei- und Gold-Clustern im Größenbereich von ca. 10 bis 150 Atomen. Dabei wurde mit Hilfe der Rumpfniveau-photoelektronenspektroskopie die Energie der 4f-Elektronenniveaus untersucht.

„Frei“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Cluster in der Gasphase als Ionenstrahl im Vakuum präpariert wurden. Damit sind äußere Einflüsse, wie sie z. B. Cluster auf Oberflächen oftmals unterliegen, ausgeschlossen. Diese besondere Art der Präparation bedingt allerdings auch den Nachteil sehr dünner Targets von ca. 10^{-10} mbar. Mit dem Aufkommen der Lasertechnik standen im optischen Bereich bis zum nahen UV-Bereich (7,9 eV) Lichtquellen zur Verfügung, die die Photoelektronen-

spektroskopie an einem solchen System erlauben, jedoch nur an schwach gebundenen Zuständen (Abschnitt 2.3.2). Mit der Weiterentwicklung der Synchrotrons und Freie-Elektronen-Laser existieren seit einigen Jahren Lichtquellen, die die Möglichkeit zur Untersuchung des ganzen Valenz- und Leitungsbandes sowie der Rumpfniveaus mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (Abschnitt 2.3.3) an freien Clustern bieten. Mithilfe dieser Methode sind die 4f-Rumpfniveaus von Gold $\text{Au}_{42}^- - \text{Au}_{140}^-$ und Blei $\text{Pb}_8^- - \text{Pb}_{65}^-$ untersucht worden (Abschnitt 5.1 und 5.2). Neben den gemessenen 4f-Elektronen zeigte sich, wie schon bei früheren Messungen, eine große Zahl an Sekundärelektronen. Dieser vom Festkörper bekannte Effekt (Abschnitt 2.2.2) wurde bei kleinen Clustern nicht in dieser Größenordnung erwartet. Wenn man aber bedenkt, dass die freien Weglängen der Elektronen im Bereich von ca. 1 nm liegen, sind bei kleinen Clustern doch ausgeprägte Größeneffekte zu erwarten. Mithilfe einer Monte-Carlo-Simulation der Photoelektronen im Cluster konnte gezeigt werden, dass die Sekundärelektronenemission hier teils höher ausfällt (Abschnitt 5.3), als beim Festkörper.

Im Folgenden wird als Erstes auf einige Grundlagen des Untersuchungsgegenstandes, Metallcluster (Abschnitt 2.1), sowie der Untersuchungsmethode, Photoelektronenspektroskopie (Abschnitt 2.2), eingegangen. Ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung in diesem Bereich schließt sich daran an (Abschnitt 2.3). In Kapitel 3 wird auf die technischen Aspekte des Experimentes und der Auswertung eingegangen. Die Simulationsrechnungen werden in Kapitel 4 behandelt und die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse finden sich im Kapitel 5.

Vorbemerkungen zu den Experimenten am FLASH:

Die Messkampagnen fanden innerhalb von Konsortien im Rahmen zweier BMBF-Verbundvorhaben (FKZ: 05KS7HR2, 05K10HRB) statt. An diesen waren neben der Universität Rostock mit der AG Meiwes-Broer unter anderen die Universität Konstanz mit der AG um Gerd Ganteför und die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg mit der AG Bernd v. Issendorff direkt beteiligt.

Mein eigener Beitrag an den Vorhaben bestand unter anderen in der Durchführung von Testexperimenten in Rostock, der Organisation der Strahlzeiten, dem Aufbau der Anlage am FLASH (mit Mitarbeitern), der Durchführung und Datenaufnahme des Experimentes im oben beschriebenen Team, der Auswertung der gewonnenen Daten und der Erstellung der Simulation.

2. GRUNDLAGEN

2.1. CLUSTERPHYSIK

Gegenstand der Clusterphysik sind Aggregate aus Atomen oder Molekülen, wobei kleine Cluster etwa im Bereich 1...100 Atome und große Cluster bis 10^6 Atome reichen [10]. Die Clusterphysik ist von Größe und Untersuchungsgegenstand her zwischen Atom- und Festkörperphysik angesiedelt und untersucht den Übergang zwischen diesen beiden Gebieten in Abhängigkeit der Clustergröße. Die Größe der Cluster wird hier entweder durch die Anzahl der Atome N oder durch den Radius R angegeben. Der Übergang zu den Festkörpereigenschaften kann sowohl sprunghaft durch nur ein zusätzliches Atom, als auch stetig über einen gewissen Clustergrößenbereich geschehen. Teilweise existieren auch verschiedene Modifikationen einer Clustergröße, von denen die eine schon bestimmte neue Eigenschaften besitzt, eine andere aber nicht. Die vorliegende Arbeit behandelt kleine elementreine freie Metallcluster, d. h. Aggregate aus Metallatomen eines Elementes (man kann auch sogenannte Mischcluster erzeugen, in denen verschiedene Elemente enthalten sind). Diese Metallcluster haben nicht zwangsläufig Metallcharakter. Für $\text{Au}_{2,3,4,5,\dots}$ beispielsweise ist ein Festkörpermetallcharakter auch schwer vorstellbar. Eine Frage ist, wann und wie der Übergang vom Nichtmetallcluster zum Metallcluster und letztendlich zum Metallfestkörper vonstattengeht; ab welcher Größe ist der Cluster in seinen Eigenschaften nicht mehr vom Festkörper zu unterscheiden [11]? Hier soll zunächst die Frage erörtert werden, was „Metalle“ und welche ihrer Eigenschaften in der Clusterphysik relevant sind.

2.1.1. METALLCLUSTER

Die Bezeichnung „Metall“ ist historisch gewachsen und es existieren verschiedene Definitionen. Physikalische Eigenschaften von Metallen sind z. B. eine hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit, die Undurchsichtigkeit, die Reflexion sowie der Glanz [12]. Chemisch zeichnen sich die Metalle durch eine geringe Austrittsarbeit der Valenzelektronen aus. Nach P. Drude [13] und H. A. Lorentz [14] sind die äußeren Elektronen nicht einem einzigen Atom zuzuordnen, sondern delokalisiert, über den Festkörper verteilt. Quantenmechanische Betrachtung der Elektronen im Festkörper führten F. Bloch [15] und H. Bethe [16] (beide 1928) unabhängig voneinander zum Modell der

Elektronen-Bandstruktur. Mithilfe der Bandstruktur und der Fermienergie E_F [17] lassen sich die verschiedenen Materialien in Metalle (Leiter), Halbleiter und Isolatoren einteilen. Bei Metallen ist das energetisch oberste Band nur teilweise gefüllt oder es überlappt mit dem nächsten Band. Bei Halbleitern und Isolatoren sind die Energiebänder unterhalb der Fermienergie E_F vollständig gefüllt, während jene oberhalb leer sind, wobei der Abstand der Bänder gerade den Unterschied zwischen Leiter ($<0,5$ eV), Halbleiter (ca. $0,5 - 1,5$ eV) und Isolatoren $>1,5$ eV ausmacht. Da beim Metall-Festkörper die besetzten und unbesetzten Elektronenzustände energetisch so nah beieinander liegen, ist ein Wechsel der Elektronen zwischen den Zuständen mit minimalem Energieaufwand möglich und damit die Leitfähigkeit gegeben. Voraussetzungen für das Bändermodell ist ein streng periodisches, ausgedehntes Gitter an Atomrümpfen. In finiten Systemen ist gerade dies nicht der Fall [18–20]. Im Gegenteil, die Energiebänder entstehen erst mit steigender Clustergröße [21, 22]. Unterschiede existieren hier noch zwischen sp-Metallen und d-Metallen [23–25]. Dabei handelt es sich um unterschiedliches Verhalten der Atomorbitale s, p und d. Während s- und p-Orbitale, als Valenzelektronen bei der metallischen Bindung einzelner Atome schnell delokalisiert über den Cluster verteilt sind und ein recht schmales Energieband ausbilden, sind die d-Orbitale eher am einzelnen Atom lokalisiert und es kommt zu einem -mit der Clustergröße immer breiter werdenden- Energieband. Auch im Festkörper sind diese Energiebänder breiter, als jene aus den s- und p-Orbitalen gebildet. In Abb. 2.1 ist dies für ein sp-Metall schematisch als Gegenüberstellung von Atom und (kleinen) Metallcluster dargestellt. Durch die sich überschneidenden Potenzialtöpfe entsteht ein breites flaches Potenzial für die Valenzelektronen und auch die Potenzialrumpfe verändern sich je nach Koordination leicht. Dies führt zu einer Verschiebung der Rumpfniveauelektronen (chemische Verschiebung, siehe auch Abschnitt 2.2.2). Die Valenzelektronen aus dem nicht ganz gefüllten s- oder p-Niveau sind in dem flachen Potenzialbereich über den Cluster delokalisiert und bilden die späteren Energiebänder des Festkörpers. Bei einem d-Niveau als Valenzelektron würde dieses tiefer liegen und mit der Clustergröße sukzessive auf seine Festkörpergröße aufspalten. Über den Cluster delokalisierte Elektronen sind allerdings auch hier schon möglich. Entscheidend ist, dass genug unbesetzte delokalisierte Zustände mit geringen Energien aus den besetzten Zuständen erreichbar sind, was auch von der Energie der Elektronen abhängt. Daher ist auch eine temperaturabhängige Definition der Bandlücke sinnvoll, wie sie G. K. Wertheim [26], B. von Issendorf und O. Cheshnovskiy [11] mit der Kubo-Bandlücke [27]

$$\delta_{Kubo} = k_B T = \frac{4E_F}{3N}$$

vorschlagen. Bei Materialien mit einer vollen Valenzelektronenschale ist auch das sich bildenden Energieband voll besetzt. In diesen Fällen ist die Stromleitung erst möglich, wenn das nächst höhere Energieband durch Verbreiterung/Aufspaltung energetisch erreichbar ist. Hier lässt sich das Schließen der Bandlücke, und somit der Übergang von Isolator zum Halbleiter und zum Leiter mit Hilfe der PES direkt an anionischen Clustern beobachten (siehe Abschnitt 2.3.4).

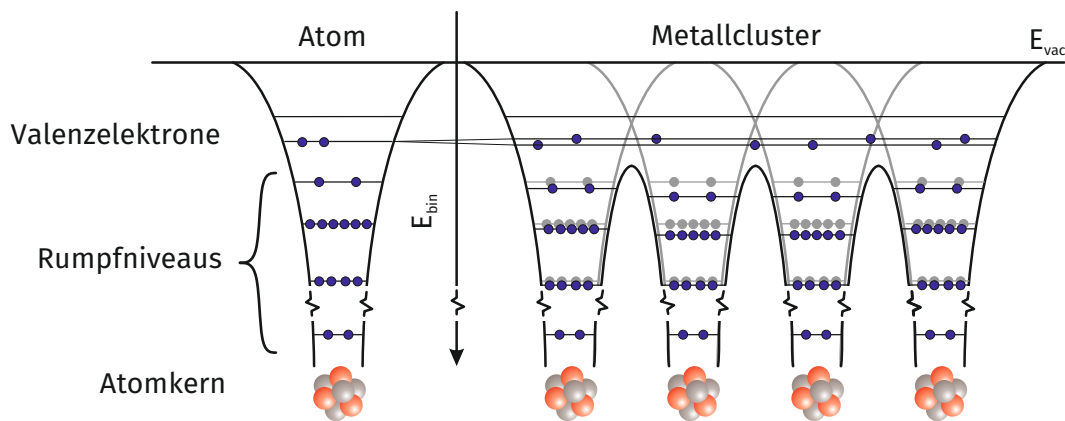


Abb. 2.1: Vergleich der Coulombpotenziale und Elektronenniveaus von Atom und Cluster. Im Atom (links) erzeugt der positive Kern einen Potentialtopf, in dem alle Elektronen eine diskrete Bindungsenergie (Energieniveau, E_{bin}) besitzen. Ein Wechsel zwischen den Energieniveaus ist nicht möglich. Im Metallcluster (rechts) kommt es hingegen zu einem Überlappen der Potentialtöpfe und somit auch zu einer Veränderung ihrer Form. Das bedingt eine Verschiebung der Elektronenrumpfniveaus und eine Delokalisierung der Valenzelektronen über den Cluster.

Ein anderer Zugang zum Nichtmetall-Metall-Übergang wurde von Nevill Francis Mott [28] beschrieben. Mott zufolge gibt es einen Übergang vom Isolator zum Metall aufgrund der Dichte des Materials. Das Mott-Kriterium ist

$$(n^{1/3} a_0)_c = 0.25$$

mit a_0 dem Bohrschen Radius und n der Teilchendichte. Ist es erfüllt, so überlappen die Atomorbitale und das Valenz- sowie das Leitungsband nähern sich auf einen Abstand kleiner als 0,5 eV an. Für freie Cluster stellt sich die Frage, ab welcher Anzahl von Atomen das Mott-Kriterium erfüllt ist. Dies hängt unter anderem von der räumlichen Anordnung der Atome im Cluster ab, die jedoch, je nach Clustergröße variieren kann [29–32]. Auch eine Temperaturabhängigkeit ist hier gegeben.

Die Untersuchung freier Cluster bezüglich ihrer metallischen Eigenschaften muss sich an der elektronischen Struktur der Clusters ausrichten. Die beiden im Folgenden beschriebenen Modelle, das Jellium- und das Metallkugelmodell der Cluster, setzen jeweils delokalisierte Elektronen voraus. Das bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass der Cluster schon als vollständig metallisch angesehen werden kann [26], aber es ist eine Vorbedingung.

2.1.2. JELLIUMMODELL

Bei den beiden in dieser Arbeit untersuchten Materialien handelt es sich um sp-Metalle bei denen sich das Elektronensystem der Cluster mit Hilfe des Jelliummodells beschreiben lässt. Die Beschreibung beruht auf der flachen Form des oberen Teils des Coulombpotenzials, wie es in Abb. 2.1 angedeutet wurde. Das Coulombpotenzial eines Atoms ist symmetrisch und schmal, was im einfachsten Fall mit einem Kastenpotenzial (Potenzialtopf) [10, 12] angenähert wird. In der Festkörperphysik hingegen (so auch bei Bloch und Bethe) benutzt man ein periodisches flaches Potenzial, in dem die einzelnen tiefen Atomrümpfe keine Rolle mehr spielen. Bei finiten Gebilden wie Quantenpunkten, Molekülen oder eben Clustern ist beides nicht sinnvoll. Zwar existiert bei größeren Clustern sicher eine gewisse Periodizität der Atomrümpfe, aber man kann nicht von einem endlos ausgedehnten periodischen Potenzial ausgehen. Es ist auch nicht sinnvoll, alle einzelnen Ionenrumpf-Coulombpotenziale, die sich gegenseitig beeinflussen, zu berechnen. Gebraucht wird daher eine flache und endliche Potenzialform, die sich an die einzelnen Clustergrößen anpassen lässt. Als gute Näherung hat sich dabei das aus der Kernphysik bekannte Woods-Saxon-Potential [33, 34]

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{\frac{r-R}{u}}}$$

erwiesen. Dabei ist V_0 die Potentialtiefe, R ein Maß für die Breite des Potenzialtopfes und u beschreibt die Randunschärfe. Für genauere Berechnungen muss auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Üblicherweise wird dies mit selbstkonsistenten Ansätzen, ähnlich der Hartree-Fock-Methode, erreicht [35, 36]. In all diesen Potenzialen werden die Atomionen mit ihren Rumpfniveauelektronen als gleichmäßig ortsfest verteilt über den Cluster angenommen, während die Valenzelektronen über den ganzen Cluster delokalisiert sind. Ein quantenmechanischer Effekt dieses Potenzials ist, dass auch hier - wie beim Atom - verschiedene radiale Elektronenschalen für die delokalisierten Elektronen im Cluster existieren. Die Bezeichnung der elektronischen Energieniveaus wurde aus der Kernphysik entlehnt. Die Energieniveaus sind über die radiale Quantenzahl n_r definiert und es ergibt sich eine elektronische Schalenstruktur für die Metallcluster. Dabei gelten Cluster mit einem Schalenabschluss wie beim Atomkern als besonders stabil [37], was sich auch in experimentellen Ergebnissen bestätigt, in denen diese Clustergrößen besonders oft im Clustermassenspektrum auftauchen. Für sphärische Metallcluster liegen die Schalenabschlüsse bei $n = 2, 8, 20, 40, \dots$ Elektronen [21, 33, 38–40]. Bei Clustergrößen, die keinem Schalenabschluss entsprechen, kommt es oft zu Abweichungen von der sphärischen Form, da andere Formen dann energetisch günstiger sind. Diese Cluster lassen sich mithilfe des Clemenger-Nilsson-Modells beschreiben [33, 41]. Auch hier zeigen sich energetisch günstigere Varianten, die zu einer „Feinstruktur“ zwischen den Schalenabschlüssen im Clustermassenspektrum führen.

2.1.3. METALLKUGELMODELL

Der Name dieses Modells nimmt schon die wichtigsten Bedingungen vorweg. Man geht von einer sphärischen Form der Cluster mit metallischen Eigenschaften aus. In diesem Fall ist damit das Vorhandensein von über den Cluster delokalisierten Elektronen gemeint.

Der Radius wird meist aus den Festkörperwerten des Wigner-Seitz-Radius r_s und des Bohrschen Radius a_0 mit

$$R_{Cluster} = r_s N^{1/3} + a_0$$

approximiert [42, 43]. Ausgehend vom Festkörper $R \rightarrow \infty$ ergeben sich durch dieses Modell Voraussagen zur Elektronenaffinität (EA) und zu den Ionisationspotentialen (IP) [21, 42]:

$$IP(R) = WF + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$EA(R) = WF - \frac{5}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}.$$

Für den Fall $R \rightarrow \infty$ entfallen die letzten Terme und es bleibt die Austrittsarbeit WF des Materials übrig. Im Metall-Festkörper wird zur Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons die gleiche Energie benötigt. In einem quasi unendlich ausgedehnten System wie dem Festkörper mit seinen vielen Elektronen an der Fermikante E_F ergibt ein Elektron mehr oder weniger einen kaum zu messenden Unterschied. In einem finiten System wie dem Cluster ist dies aber anders. Auf der hier angenommenen kleinen neutralen Metallkugel schiebt jede zusätzliche Ladung die anderen Elektronen auf der Oberfläche zusammen, damit alle wieder in maximalem Abstand voneinander auf der Oberfläche sitzen. Zur Aufbringung eines zusätzlichen Elektrons ist eine Energie in der Größenordnung $e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ nötig, um die sich die Bindungsenergie des zusätzlichen Elektrons verringert. Beim Entfernen eines Elektrons, wie es bei der PES von Anionen geschieht, wird dieser Energiebetrag entsprechend weniger benötigt. Bei kationischen Clustersystemen ist die Argumentation analog, hier erhöht sich die Bindungsenergie.

In einigen Publikationen sind statt der Faktoren $3/8$ und $5/8$ jeweils $1/2$ zu lesen. Im Falle $1/2$ wird mit der Kapazität argumentiert, während im anderen Fall mit der Polarisierung (Spiegelladung) argumentiert wird [44–47]. Darüber hinausgehend wurden von Seidl *et al.* Dichtefunktional-Rechnungen in Lokaler-Dichte-Näherung durchgeführt, die auch das quantenmechanische Austausch- und Korrelationspotential berücksichtigen [48, 49]. Im Gegensatz zum einfachen klassischen Bild ergibt sich hier ein leicht anderer Anstieg und zusätzlich ein quadratischer Korrekturterm, der insbesondere für kleine Cluster von Bedeutung ist:

$$IP(N) = WF + \alpha \frac{e^2}{R} + O(R^{-2})$$

$$EA(N) = WF - \beta \frac{e^2}{R} + O(R^{-2}).$$

α , β sind dabei zwei materialabhängige Parameter.

In den oben angegebenen Formeln ging es immer um die Ionisationsenergie bzw. um die Elektronenaffinität, wofür dieses Modell auch aufgestellt wurde. Wie verhält es sich aber mit den Elektronen-Rumpfniveaus, um die es in dieser Arbeit gehen soll? Auf den ersten Blick könnte man annehmen, dass gerade auch tiefe Elektronen-Rumpfniveaus nichts mit dem Metallkugelmodell zu tun haben. Diese sind am einzelnen Atom lokalisiert und besitzen eine nahezu feste Bindungsenergie, die fast unabhängig von der Größe des Clusters ist. Bei der Photoionisation eines solchen Elektrons muss zunächst die Bindungsenergie aufgebracht werden, um das Elektron aus seinem Niveau zu lösen. Es hat dann jedoch noch nicht den Cluster verlassen, sondern nur das Atom im Cluster. Zum Verlassen des Clusters muss auch das Ionisationspotenzial überwunden werden. Die oben beschriebene Argumentation gilt somit auch für Rumpfniveaus. Es kommt bei der Photoelektronenspektroskopie von Elektronen-Rumpfniveaus zu denselben Verschiebungen und man kann schreiben

$$E_{Bin} = E_{BinFest} + (Q_{Cluster} + \frac{3}{8}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

mit E_{Bin} der Bindungsenergie des Elektronenniveaus, $E_{BinFest}$ der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper und $Q_{Cluster}$ der Ladung des Clusters.

2.2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Nach dem in den vorangegangenen beiden Kapiteln die für die Metallcluster wichtigsten theoretischen Modelle kurz vorgestellt wurden, wird im Folgenden auf die Untersuchungsmethode eingegangen. Ich behandle kurz die Geschichte der Photoelektronenspektroskopie, bevor ich mich der PE-Spektroskopie von Atomen, Clustern und Festkörpern sowie deren Unterschieden widme. Der Abschnitt zur Geschichte ist zum Verständnis der Arbeit nicht essenziell und kann übersprungen werden. Ich halte es aber für sinnvoll, die Ideengeschichte zu kennen. Es hilft zu verstehen, woher Begrifflichkeiten und Definitionen kommen und bewahrt mitunter vor Fehleinschätzungen.

2.2.1. KURZE GESCHICHTE DER PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Für den der Photoelektronenspektroskopie (PES) zugrunde liegenden photoelektrischen Effekt wurden 1887 durch Heinrich Hertz [50] erste Hinweise gefunden. Er beobachtete bei der Untersuchung elektrischer Schwingungen Lichtbogeneffekte, wobei es Primär- und Sekundärschwingungen gab. Die Entladung der Sekundärseite konnte gut vermessen werden, war allerdings sehr lichtschwach. Als Verbesserung brachte H. Herz eine Verdunklung an, was zu wesentlich kürzeren Funken führte. Dabei war es egal, ob die Abschirmung aus leitendem oder nicht leitendem Material bestand, auch Glas führte zum gleichen Effekt. Ein Gitter hingegen führte nicht zu einer kürzeren Entladung. Wilhelm Hallwachs erkannte, dass der Effekt abhängig vom UV-Licht der ersten Entladung ist [51]. Philipp Lenard zeigte 1899, dass es sich bei den ausgelösten Teilchen um Elektronen handelt und die kinetische Energie der emittierten Elektronen nicht von der Intensität des Lichtes, sondern von der Wellenlänge abhängt [52]. Dazu lieferte Albert Einstein 1905 in seinem Artikel „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“ eine Erklärung [53] und fand die grundlegende Formel

$$E_{kin} = \frac{R}{N_a} \beta \nu - P$$

mit E_{kin} , der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, R der Gaskonstante, N_a der Avogadro-Konstante, ν der Wellenzahl, P für die Austrittsarbeit des emittierenden Körpers sowie einer Konstante β . Millikan wies 1916 nach, dass β in Einsteins Formel genau dem damals schon bekannten Planckschen Wirkungsquantum h entspricht ($\beta = h/k$, $k = R/N$) [54, 55]. Wir haben es hier mit einem der ersten Hinweise auf die Natur der Quantenphysik zu tun (Schwarzkörperstrahlung 1900, Linienspektren der Atome 1913, Compton-Effekt 1922) [56]. Weitere Einblicke in die Ideengeschichte des Photoeffekts und der PES finden sich in [57–59].

Ab den 1960er Jahren, etablierten sich die XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

oder auch ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) als gängige Untersuchungsmethoden in der Festkörperphysik (Kai Siegbahn) [60, 61].

Einen weiteren Schub erfuhr die PES durch das Aufkommen von Synchrotrons der zweiten und dritten Generation, ausgerüstet mit Wieglern und Undulatoren, mit deren Hilfe die Brillanz des Lichts erheblich gesteigert werden konnte [62]. Damit wurden auch Untersuchungen an dünnen Schichten und deponierten Clustern realisierbar [63–66]. Die PES an Gasphasenclustern war vorerst allerdings nur eingeschränkt möglich. Für die PES der meisten Rumpfniveaus standen noch nicht die nötigen Intensitäten zur Verfügung. Frühe Experimente mit Synchrotronlicht an freien Cluster gab es zwar schon seit den 1970er Jahren [67, 68], jedoch waren sie auf einzelne ausgewählte Systeme unter Ausnutzung resonanter Anregung beschränkt. Mit dem Aufkommen optischer Laborlaser mit hinreichender Intensität wurden ab den 1980er Jahren sowohl Laserverdampfungsquellen, die gepulst hohe Clusterdichten erzeugen (Smalley [69, 70]), als auch PES-Laborexperimente an freien Clustern möglich (Lineberger [71], MB [72, 73], Smalley [74–76]). Allerdings waren diese Laborexperimente in ihrer Wellenlänge beschränkt auf Energien bis hinein in den UV-Bereich (7,9 eV, F₂-Laser) [76, 77]. Erst seit etwa 15 Jahren sind durch die Entwicklung von Freie-Elektronen-Laser im VUV- und XUV-Bereich sowie durch die Weiterentwicklung der Synchrotrons hin zu höherem Photonenfluss auch die PES der Rumpfniveaus kleiner Cluster in der Gasphase möglich (Abschnitt 2.3.3).

Wie wichtig die PES als Untersuchungsmethode der Materialwissenschaft mittlerweile geworden ist, lässt sich auch an der Vielzahl gängigen Abkürzungen in diesem Bereich ablesen. So existiert neben dem schon erwähnten XPS und ESCA noch eine Vielzahl anderer, von denen ich einige hier nur kurz erwähnen will. Nach Lichtquellen unterscheidet man z.B. UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) und XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). Nach Methoden z.B. AR (angle-resolved)-PES, -XPS, -UPS oder auch AES (auger electron spectroscopy) und EELS (electron energy loss spectroscopy). Moderne Methoden nutzen mittlerweile eine Kombination von Elektronenmikroskopie und PES, die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM), in der sowohl die Energie der Elektronen als auch ihr Emissionsort ermittelt werden.

2.2.2. DIE PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE ALS UNTERSUCHUNGSMETHODE

Betrachten wir zunächst die Photoelektronenspektroskopie an freien Atomen, da hier einige Effekte, die bei Clustern und Festkörpern eine Rolle spielen, nicht auftreten. Es ist gewissermaßen das „einfachere“ System. Experimentell wird dazu atomares Gas oder Atome im Teilchenstrahl mit Licht bekannter Wellenlänge bestrahlt. Durch den lichtelektrischen Effekt kommt es dabei zu einem Übergang von im Atom gebundenen Elektronen in das Kontinuum. Dabei besitzen die Photoelektronen die kinetischen Energie

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin},$$

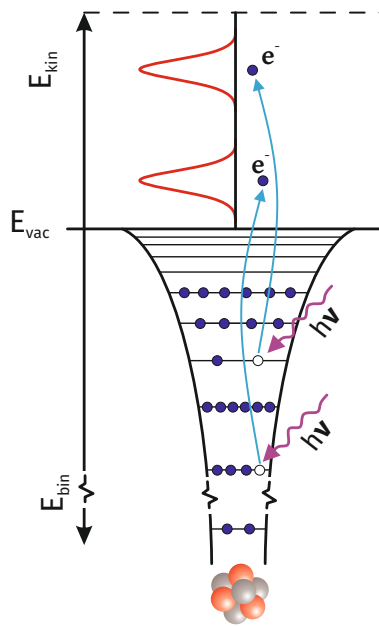


Abb. 2.2: Veranschaulichung der Photoelektronenspektroskopie (PES). Durch Wechselwirkung von Photonen bekannter Energie $h\nu$ mit einzelnen Elektronen (blau) werden diese ins Kontinuum angeregt. Durch Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen kann aufgrund der Energieerhaltung auf ihre ursprüngliche Bindungsenergie (E_{bin}) geschlossen werden. Damit ist die elektronische Struktur des untersuchten Objekts (Atome, Cluster, Festkörper) zugänglich.

woraus auf die Bindungsenergie der Elektronenniveaus geschlossen werden kann. Skizziert ist das in Abb. 2.2, in der die auf den einzelnen Elektronenniveaus sitzenden Elektronen blau dargestellt sind. Von Valenzelektronen spricht man in Bezug auf die Elektronen der äußersten Schale des Atoms. Das sind jene Elektronen, die auch für die chemischen Bindungen des Atoms, die „Valenzen“ eine Rolle spielen. Die Rumpfniveau-Elektronen sind hingegen alle stärker gebundenen Elektronen, die auf „tieferen“ Elektronenniveaus im Coulombpotenzial des Atoms sitzen.

Ein solcher Rückschluss auf die Lage des Energieniveaus funktioniert jedoch nur, wenn sich bei der Entfernung des Elektrons die Energieniveaustruktur nicht verändert, diese also wie „eingefroren“ zurück bleibt (Koopmans Theorem [78]). Für schwach gebundene Elektronen ist diese Näherung oft zulässig, für stärker gebundene Elektronen allerdings nicht, da sich bei tieferen Rumpfniveaus und höher geladenen Atomkernen immer größere Abweichungen ergeben [79]. Die Bindungsenergie in der Formel entspricht hier eher der Differenz aus dem relaxierten System nach der Photoionisation und dem System vor der Ionisation

$$E_{Bin} = E^{N-1}(final) - E^N(initial)$$

[80]. Bei den von uns durchgeführten Messungen an 4f-Niveaus von Blei- und Goldclustern ist dieser Effekt allerdings noch vernachlässigbar [81].

Die emittierten Elektronen zeigen sich bei der PE-Spektroskopie von Atomen und Molekülen als diskrete Linien im PE-Spektrum, im Gegensatz zum Valenzband des Festkörpers. Die Linien werden mit dem Voigt-Profil

$$f(E) = f(L * G) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E') G(E - E') dE'$$

beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus dem Lorenz-Profil

$$L(E) = \left\{ 1 + \left[\frac{(E - E_0)}{\beta} \right]^2 \right\}^{-1}$$

und einem Gauss-Profil $G(E)$. Das Lorenz-Profil gibt dabei die natürliche Linienform des Elektronenniveaus wieder, während das Gauss-Profil die Abbildungseigenschaften des Spektrometers sowie die spektrale Breite der Strahlenquelle wiedergibt. In Abb. 2.3 sind die angepassten Voight-Profile an gemessenen Au_{4f} -Niveaus in einem PE-Spektrum zu sehen (M. Patanen *et al.* [82]).

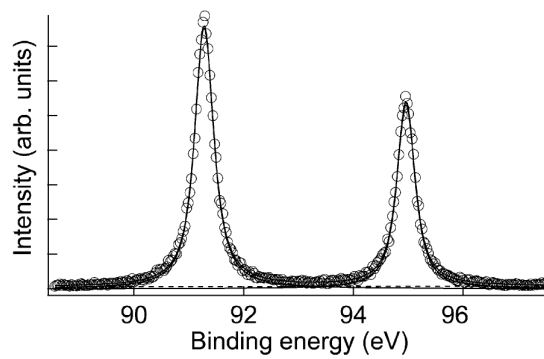


Abb. 2.3: Spektrum der 4f-Rumpfniveaus von Bleiatomen. Zu sehen sind die beiden 4f-Niveaus $4f_{7/2}$ bei 91.28 ± 0.03 eV und $4f_{5/2}$ bei 94.95 ± 0.03 eV, gemessen von Pantanen *et al.* [82] (2010), wobei die Messwerte (Kreise) gut mit dem Voightprofil (durchgezogene Linie) beschrieben werden.

Wie schon eingangs erwähnt, handelt es sich beim Photoeffekt um ein quantenphysikalisches Phänomen. Dabei bewirkt das elektrische Feld des Photons, dass ein Elektron aus einem gebundenen Zustand (Elektronenniveau) in einen Kontinuumszustand übergeht.

$$|a\rangle = |nl\rangle \rightarrow |b\rangle = |\varepsilon l'\rangle$$

Daraus lassen sich energieabhängige Photoionisationsquerschnitte für die einzelnen Elektronenniveaus berechnen, wie z. B. in [56] oder ausführlicher bei [83] gezeigt. Ein zweites Phänomen betrifft die radiale Winkelverteilung der emittierten Elektronen. Aufgrund der Drehimpulserhaltung von Elektron und Photon ist die Emissionsrichtung nicht gleich über alle Winkel verteilt. Vielmehr wird durch die Polarisation der Photonen eine Ebene festgelegt, zu der sich die Emissionswinkel durch die Formel

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{4\pi} \left[1 + \beta \left(\frac{3}{2} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2} \right) \right]$$

berechnen lassen [56, 84]. Dabei stellt $d\sigma$ den totalen Photoionisationsquerschnitt, $d\Omega$ den Winkelbereich und β den sogenannten β -Parameter ($\beta = -1 \dots 2$) dar. Für das

hier beschriebene Experiment ist dies insofern wichtig, als das benutzte Spektrometer nur ein Winkelbereich von $\pm 13^\circ$ abdeckt. Deshalb wurde das Spektrometer in der Position des magischen Winkels $\Theta = 54,736^\circ$ verbaut. Das ist jener Winkel, in dem der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ gerade unabhängig vom β -Parameter wird, da $(3/2 \cos^2 \gamma - 1/2)$ hier Null ist. Sowohl die energieabhängigen Wechselwirkungsquerschnitte als auch die β -Parameter wurden von J.J. Yeh für alle Elemente berechnet und veröffentlicht [85] und in dieser Arbeit genutzt.

Neben der bisher betrachteten direkten Photoionisation existiert eine ganze Reihe an Effekten, die zu einer Veränderung der kinetischen Energie der Elektronen führen. Diese Elektronen sind im Spektrum als sogenannte Satelliten sichtbar, d. h. als Linien, die wesentlich schwächer sind, als die Linien aus der direkten Photoionisation [86, 87]. Abbildung 2.4 zeigt eine Übersicht über die möglichen Effekte, die zu Satellitenlinien führen.

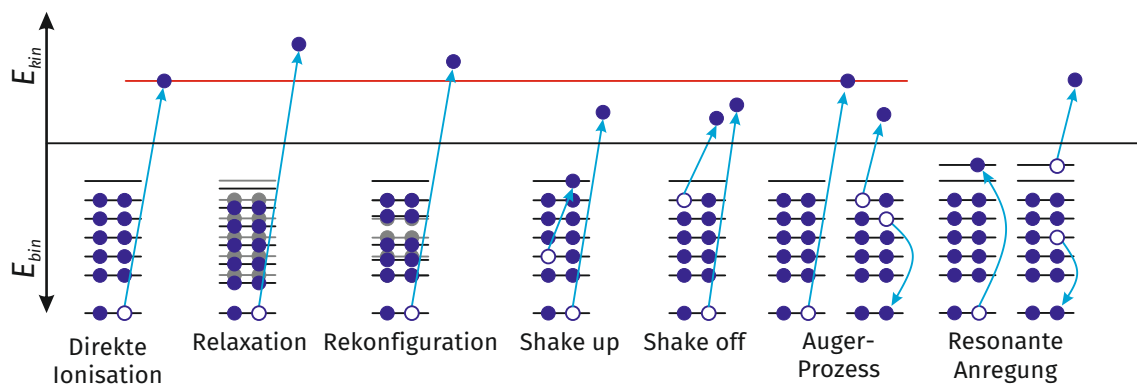


Abb. 2.4: Effekte die bei der Rumpfniveau-PES an Festkörpern, Clustern und teilweise bei Atomen auftreten. Die Beschreibung der einzelnen Effekte findet sich im anschließenden Text. Die Elektronenniveaus sind hier als schwarze Striche, die Elektronen als blaue Kugeln dargestellt. Die rote Linie markiert den Wert, den man für die kinetische Energie des emittierten Elektrons bei einer bestimmten Photonen-Energie $h\nu$ erwartet. Beim Auger-Effekt und der resonanten-Anregung sind jeweils zwei Niveau-Diagramme zu sehen. Sie stehen für nacheinander stattfindende Teilprozesse.

- Die direkte **Photoionisation** eines Elektrons ist der Idealzustand der PES, in dem sich auf einfache Weise ein genaues Abbild des Elektronensystems im PE-Spektrum ergibt (Koopmans Theorem [78]). Wie schon oben angedeutet, existiert jedoch eine Reihe von Prozessen, die zu einer anderen kinetischen Energie des emittierten Elektrons führen.
- Die **Relaxation** des Elektronensystems ist ein Prozess, bei dem durch das entstehende Rumpfloch die schwächer gebundenen Elektronen aufgrund der sich än-

dernden Ladungsverteilung leicht absinken. Die dabei frei werdende Bindungsenergie kommt dem Photoelektron zugute. Bei tiefer liegenden Rumpfniveaus ist dies immer der Fall. Die Relaxationsenergie ist sowohl von der Tiefe des entstehenden Rumpflochs als auch von der Kernladung abhängig. Im Bereich der in dieser Arbeit gemessenen 4f-Elektronen von Blei und Gold handelt es sich jedoch um weniger als 1 eV [81, 88].

- Bei der **Rekonfiguration** sind die Auswirkungen auf das Elektronensystem noch weitreichender als bei der Relaxation. Durch das fehlende Elektron wird in diesem Fall eine andere Elektronenkonfiguration für den Cluster günstiger, sodass es zu einer Umordnung der elektronischen Zustände kommt. Die dabei frei werdende Energie kann dem Photoelektron zugutekommen (Siehe auch [71, 89]). Prinzipiell wäre auch, gerade bei kleinen Clustern, eine atomare Umordnung denkbar. Allerdings läuft diese auf Grund der viel größeren Masse der Atome deutlich langsamer ab und hat keine Auswirkungen auf das PE-Spektrum (Born-Oppenheimer Näherung [90]).
- **Shake Up** und **Shake Off** sind Prozesse, bei denen das Photon zwei Elektronen anregt, wobei es zu einer Verteilung der Energie auf beide Elektronen kommt. Im Falle des **Shake Up** wird dabei ein Elektron emittiert und das zweite auf ein höheres Energieniveau angeregt. Beim **Shake Off** verlassen hingegen beide Elektronen den Cluster. Damit bilden sich ein oder zwei Satellitenlinien im Photoelektronenspektrum bei höheren Bindungsenergien (langsamere Photoelektronen) ([86, 91–93]).
- Bei Metallen kommt es zur **Plasmonenanregung** (nicht in der Abbildung) wobei das Photoelektron Schwingungen des Elektronen-Gas-Systems anregt. Die dazu benötigte Energie fehlt dem Photoelektron dann. Dabei sind sowohl Oberflächenschwingung als auch Körperschwingung möglich, die beide eine charakteristische, materialabhängige Frequenz besitzen [94–96]. Weiterhin treten mit abnehmender Intensität auch Oberschwingungen auf (siehe auch Abb. 2.12 in Abschnitt 2.3.3) [97].
- Bei der **resonanten Anregung** wird zunächst ein Rumpfniveauelektron in ein höheres Valenzniveau angeregt. Die bei der Auffüllung des Rumpflochs durch ein zweites Elektron frei werdende Energie nutzt das erste Elektron dann zur Emission. Da es sich hier um quantenmechanisch bevorzugte Übergänge (Frank-Condon-Prinzip [98, 99]) handelt, ergeben sich diskrete Linien im PE-Spektrum. Gemessen wurde solche Linien z. B. bei Zn [100], Au [95] und Hg [101].
- Beim **Auger-Prozess** wird das durch die Photoionisation entstandene Rumpfloch durch ein Elektron aus einem energetisch höheren Energieniveau aufgefüllt und die dabei frei werdende Energie zur Auslösung eines weiteren, schwächer gebunden Elektrons genutzt. Die kinetische Energie dieses Auger-Elektrons ist nur

von der Energiedifferenz der beteiligten Elektronenniveaus abhängig [102–104]. Der Prozess findet innerhalb weniger Picosekunden statt [105]. In Konkurrenz dazu kann statt des Auger-Elektrons auch einfach ein Photon der genannten Energie abgestrahlt werden, was als **Fluoreszenz** bezeichnet wird und bei schweren Elementen häufiger zutrifft [106, 107]. Als weitere Möglichkeit existiert der Fall des Energietransfers zu einem anderen Atom im Cluster oder auch Molekül. Dieser Vorgang wird **ICD (Interatomic Coulomb Decay)** genannten. Dabei wird das zweite Elektron aus einem anderen Atom im Cluster ionisiert. Cederbaum *et al.* sagten dieser Vorgang 1997 voraus [108]. Seither wird er an Edelgasclustern [109–111], später auch Molekülclustern [112–116] untersucht. Bei all diesen Verbindungen handelt es um Cluster, die nicht durch Metallbindungen zusammengehalten werden. Sie besitzen wesentlich größere Bindungslängen (He-Cluster z.B. 52 Å [117]), so dass in diesen Systemen der ICD der beherrschende Vorgang ist. Bei Metallclustern mit ihren wesentlich geringeren Abständen (Au₇ z. B. 2,74 Å [118]) existiert hingegen auch die Möglichkeit, dass ein Elektron aus einem benachbarten Atom direkt durch Tunneln das Elektronenloch auffüllt. Die Möglichkeit zur ICD nimmt mit dem Abstand $1/R$ ab, während es beim Tunneln $1/R^6$ ist [119, 120]. Bei sortenreinen Metallclustern, wie sie hier untersucht wurden, wird eine Unterscheidung zwischen Auger im Atom oder ICD/Tunneln nicht möglich sein, da hier ein clusterweites Elektronensystem existiert. Bei Wasserstoffbrücken-Clustern war die Messung dadurch möglich, dass das zweite Elektron nicht mehr aus dem schon ionisierten Atom kommen konnte.

Bisher ging es um die PES am Atom und Cluster sowie die bei der PES auftretenden weiteren Effekte. Der größte Teil der Anwendung der PES findet sich am Festkörper, wo die PES eine fest etablierte Untersuchungsmethode ist [121, 122]. Im Folgenden soll es speziell um die PES am Metallfestkörper gehen. Der erste Unterschied zur Spektroskopie in der Gasphase ist, dass hier Spektrometer und Probe leitend verbunden sind. Damit bezieht sich die Messung nicht mehr auf das Vakuumniveau E_{vac} , sondern auf das Fermi-Niveau E_F , es kommt zu einer Verschiebung des Nullpunktes. Somit ändert sich auch die Formel zur PES um einen entsprechenden Term,

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_{bin}$$

wobei Φ die Austritsarbeit beschreibt.

In Abb.2.5 ist ein typisches PE-Spektrum von Gold zu sehen, das mit einer Photonenenergie von 1253,6 eV (Mg K α Linie) aufgenommen wurde. Der erste Hinweis zu diesem Bild muss der X-Achse gelten. In der PES sind hier je nach Anwendungsgebiet fast alle möglichen Auftragsformen verbreitet. Im vorliegenden Fall ist die Bindungsenergie von rechts nach links aufgetragen. Das entspricht der Auftragung der kinetischen Energie von links nach rechts. Auch die Auftragung der Energie in Wellenzahlen, was dem Kehrwert der Wellenlänge λ entspricht, ist teilweise verbreitet. In dieser Arbeit werden die meisten PE-Spektren über die kinetische Energie von links nach rechts

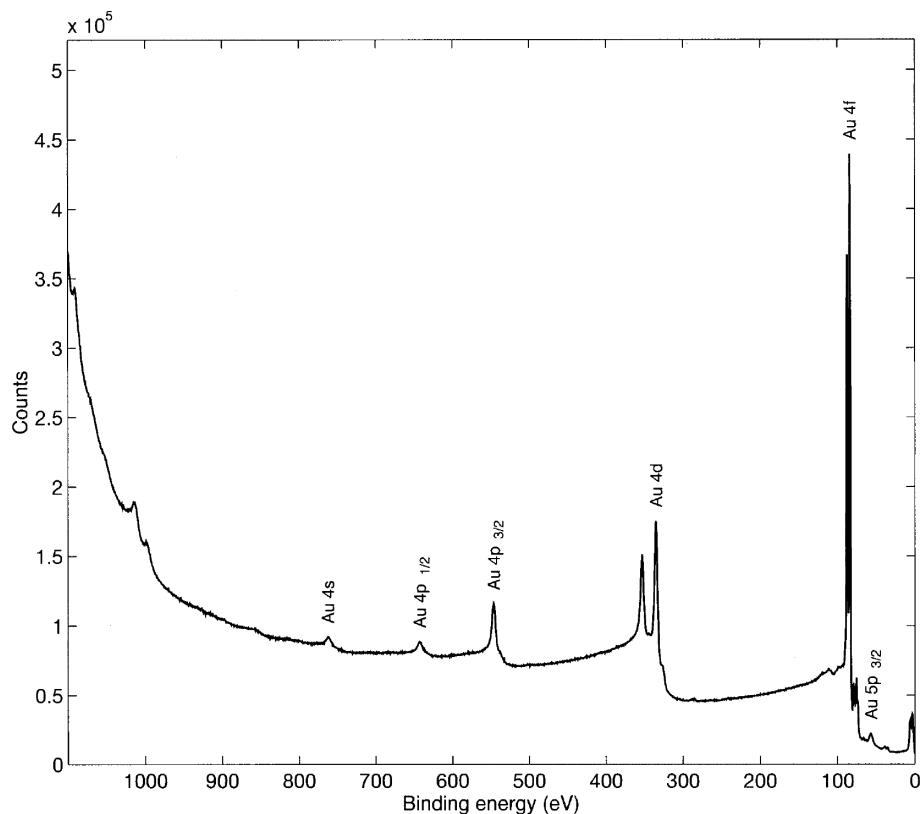


Abb. 2.5: XPS-Spektrum von Gold-Festkörpern. Typisch für die Festkörperphysik ist die Auftragung der Bindungsenergie auf der x-Achse von rechts nach links, so dass man (von links nach rechts) das Spektrum der kinetischen Energie der Elektronen sieht. Gezeigt sind die Gold-Rumpfniveau-Linien (Au 4f, 4d, 4p und 4s). Die kontinuierlich zunehmende Intensität zu höheren Bindungsenergien (geringen kinetischen Energien der Elektronen) entsteht vor allem durch e^-e^- Streuung im Festkörper (Abb. aus [123]).

aufgetragen. Bei den Spektren, bei denen es um die Bindungsenergie der Elektronen geht, ist diese von links nach rechts aufgetragen.

Typisch ist das PE-Spektrum (Abb.2.5), da an diesem einige Korrekturmaßnahmen noch nicht durchgeführt wurden. So sitzen die Linien der Rumpfniveaus (Au 5d, 4f, 4d, 4p, 4s) auf einem nach links ansteigenden Untergrund von Sekundärelektronen (geringere kinetische Energien), wobei die langsamsten 153 eV ($h\nu=1253,6$ eV) hier gar nicht dargestellt wurden. Die Intensität der Sekundärelektronen wird bei den Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 0 bis 60 eV noch um ein vielfaches größer.

Will man eine genaue qualitative und quantitative Analyse der Elektronenlinien durchführen, insbesondere wenn es um exakte physikalische oder chemische Parameter geht, muss der Untergrund abgezogen werden [124–126]. Zur Untergrundeliminierung existieren verschiedenen Verfahren. Bei kurzen Abschnitten aus dem Spektrum wird meist einfach eine lineare Funktion für den Untergrund angenommen. Bei komplet-

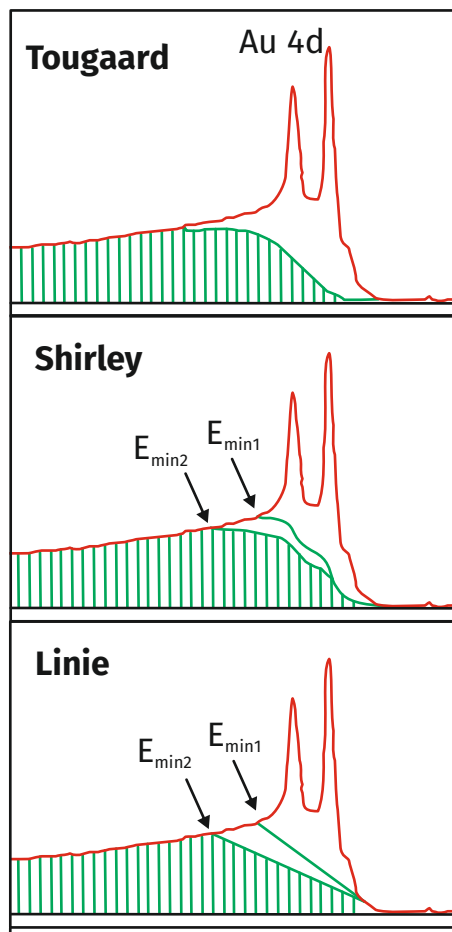


Abb. 2.6: Vergleich der verschiedenen Untergrundreduktionen am Beispiel der Au-4d-Elektronenniveaus. Der nach den verschiedenen Methoden berechnete Untergrund ist jeweils grün schraffiert. Zieht man ihn von der Messung ab, kann es zu Veränderungen in der Linienform wie auch in der ermittelten Bindungsenergie kommen. Der letzte Fall der Untergrundreduktion durch Abzug einer „Geraden“ wird vor allem bei Messungen angewandt, bei denen nur ein kleiner Ausschnitt um die Peaks gemessen wurde. In diesem Fall versagen die Untergrundberechnungen von Shirley und Tougaard [127].

ten PE-Spektren wird vorwiegend die Untergrundreduzierung nach Shirley (1972) oder Tougaard (1985) angewandt.

In Abb. 2.6 sind die drei meist benutzten Funktionen zur Untergrundreduktion gezeigt. Bei der Vorgehensweise nach Shirley handelt es sich um ein iteratives Verfahren. Dieses wird so lange wiederholt, bis keine sichtbaren Änderungen im Untergrundspektrum mehr auftreten. Die Grundidee dabei ist, dass der Untergrund bei jeder kinetischen Energie der Elektronen proportional zur aufsummierten Intensität bei höheren kinetischen Energien ist. Nachteilig ist hier allerdings, dass z. B. die Linienasymmetrie bei Metallen mit entfernt wird [128]. Dem von S. Tougaard [127, 129] entwickelten Verfahren zur Untergrundreduzierung liegt hingegen die inelastische freie Weglänge der Elektronen im Festkörper ($\lambda_{\text{Inel.}}$, IMFP, Inelastic mean free path) zugrunde. Auf diese wird noch ausführlich im Rahmen der Simulation der Sekundärelektronen von Metallclustern eingegangen (Kap. 4). Der Nachteil dieser Methode ist, dass man zu ihrer Berechnung das komplette Spektrum höherer kinetischer Energien benötigt. Für die vorliegende Arbeit wurde keines der Verfahren genutzt. Es handelt sich hier um Funktionen, die für den Sekundärelektronenuntergrund am Festkörper geeignet sind. Am Metallcluster müssen diese Verfahren, wie wir sehen werden, versagen.

Wie bereits erwähnt, zeigen die Rumpfniveaus von Metallfestkörpern im PE-Spektrum keine symmetrischen Linien wie ein Atom oder Molekül. Dies rührt daher, dass die Entstehung des Rumpfloches wie ein plötzlich auftretendes Störpotenzial wirkt. Das Elektronensystem reagiert darauf und es kommt zu Anregungen nahe der Fermi-Energie E_F . Diese Energie geht dem Photoelektron verloren, sodass es in der Linienform eine Asymmetrie hin zu geringeren kinetischen Energien (höheren Bindungsenergie) gibt. Zur Beschreibung der Asymmetrie existiert eine Reihe von Ansätzen. Durchgesetzt hat sich der Ansatz von S. Doniach und M. Sunjic [130]. Sie haben eine Formel entwickelt, die nur einen zusätzlichen Asymmetrieparameter α enthält und die für den Fall $\alpha = 0$ in die Lorenzfunktion übergeht. Somit beinhaltet das Doniach-Sunjic-Profil (kurz DS)

$$DS(E, E_0, \alpha, \beta) = \frac{\cos \left[\pi \frac{\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \left(\frac{(E - E_0)}{\beta} \right) \right]}{[(E - E_0)^2 + \beta^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}}$$

neben der Energie des emittierten Elektrons E , der Energie des Elektronenniveaus E_0 und der Linienbreite β noch den Asymmetrieparameter α der sowohl material- als auch anregungsspezifisch ist.

Ein weiterer Aspekt der Spektroskopie am Festkörper (bzw. auch an Oberflächen und Molekülen) ist der Umstand, dass hier Atome nicht mehr einzeln, sondern in chemischen Bindungen auftreten. Je nach Art der Bindung wird sich dabei das Coulombpotential des einzelnen Atoms verändern. In keinem Fall bleibt es im Zustand eines einzelnen freien Atoms. Mit der Änderung der Form des Coulombpotentials geht auch eine Änderung der Bindungsenergie der einzelnen Elektronenniveaus einher. Bei Metallbindungen z. B. führt das zum Überlappen der äußeren Elektronenwellenfunktionen [131, 132]. Durch die chemischen Bindungen kommt es zu einer Verschiebung der einzelnen Elektronenlinien. Der Betrag der Verschiebung hängt dabei von der Art und Anzahl der Bindungspartner sowie von der Tiefe des Rumpfniveaus ab [88]. Bei der Oxidation von Gold findet beispielsweise eine Niveauverschiebung der 4f-Elektronen um ca. 1,2 eV statt [133, 134] und auch die Auger-Linien [135] reagieren entsprechend. In sortenreinen Clustern kommt es nur aufgrund der verschiedenen Koordinierungszahlen der Atome zu chemischen Verschiebungen. Zu sehen z.B. an Siliziumclustern [136] oder auch an den 4f-Elektronen von Bi zu Bi₂ mit ca. 1 eV [82].

2.3. STAND DER FORSCHUNG

Die Untersuchung kleiner Teilchen im Nanometerbereich mit Hilfe von Licht ist schon ca. 100 Jahre alt. Im Zuge der Kolloidforschung wurden in der ersten Hälfte des 20. Jh. bereits Röntgenstrahlen zur Untersuchung solcher Teilchen genutzt [137–139]. Bei den Kolloiden handelt es sich um nass-chemisch erzeugte große Cluster in einem Größenbereich von $R=1 \dots 1000 \text{ nm}$ [3, 140]. Damals ging es vor allem um Röntgenbeugung und die Beobachtung von Veränderungen der Kolloide durch Röntgenabsorption [138, 141]. Der Photoelektronenstrom wurde z. B. 1940 zum Nachweis solvatisierter Elektronen in einer kolloiden Alkali-Ammoniak Lösung genutzt [142]. Eine spektroskopische Untersuchung dieser Elektronen war allerdings noch nicht möglich. Erst durch die Weiterentwicklung der Clusterquellen und Nutzung der Oberflächensensitivität der Röntgenstrahlen zur PES [143, 144] waren die Werkzeuge vorhanden, Cluster auf Oberflächen zu untersuchen (Abschnitt 2.3.1). Mit dem Aufkommen der Lasertechnologie, insbesondere mit der Verfügbarkeit von Laborlasersystemen hoher Intensität, wurde die PES an Clustern in der Gasphase möglich (Abschnitt 2.3.2). Seit ca. 15 Jahren besteht die Möglichkeit, Rumpfniveau-PES an freien Clustern durchzuführen, worauf im Abschnitt 2.3.3 eingegangen wird. Auf einzelne mit den genannten Untersuchungsmethoden erzielte Ergebnisse wird in Abschnitt 2.3.4 bzw. in den darauf folgenden Abschnitten eingegangen.

2.3.1. PES AN CLUSTERN AUF OBERFLÄCHEN

Die Untersuchung von Clustern auf Oberflächen oder in einer Matrix bietet eine Reihe experimenteller Vorteile, da man sie ortsfest untersuchen kann, was in der Gasphase naturgemäß nicht der Fall ist. Nachteilig ist jedoch, dass man hier immer die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Cluster beachten muss. Neben Untersuchungen zu Eigenschaften der Cluster an sich, sind oft auch die katalytischen Möglichkeiten der Cluster auf Oberflächen interessant [145, 146]. Gerade Goldcluster sind in dieser Hinsicht von großem Interesse [5, 9]. Zum einen, da die Reaktivität auch größenabhängig ist [147], zum anderen, da das als Festkörper chemisch relativ inerte Gold als Cluster auf Oberflächen bei der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid helfen kann [46, 148]. Die PES bietet sich bei der Untersuchung dieser Vorgänge an, da sie Zugang zu den verschiedenen Energieniveaus bzw. dem Elektronensystem ermöglicht, was zum Verständnis der chemischen Vorgänge wichtig ist [9, 149, 150]. Erste größenabhängige Untersuchungen an Metallclustern wurden seit den 1980er Jahren gemacht, so z.B. von Mason an Gold, Platin und Titan [151] und Wertheim *et al.* an Gold [152] und Silber [153] (Abb. 2.7). Die Clustergröße war damals noch als Atome pro cm^2 angegeben. Bei den genannten Untersuchungen zeigte sich bereits die Verschiebung der Niveaus wie sie das Metallkugelmodell vorhergesagt. Die Möglichkeiten zur Spektroskopie von massenselektierten Clustern auf Oberflächen waren

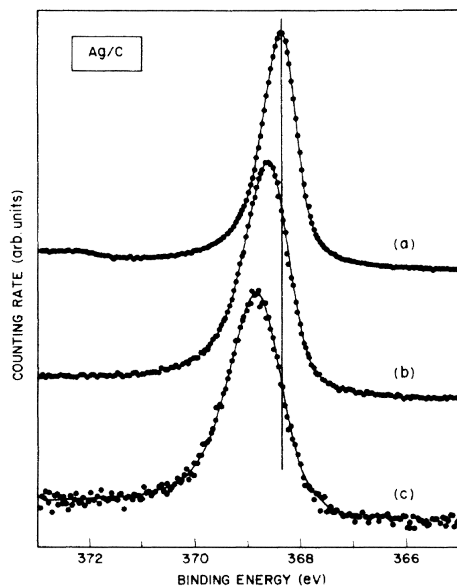


Abb. 2.7: Messung der $3d_{5/2}$ -Elektronenniveaus von Silber und Silberclustern auf einer Kohlenstoffoberfläche [153]. Die Verschiebung der PES-Linien zwischen dem Silberfestkörper (a) den verschiedenen Clustergrößen mit $1 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² (b) und $2,5 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm² ist deutlich zu sehen (senkrechter Strich).

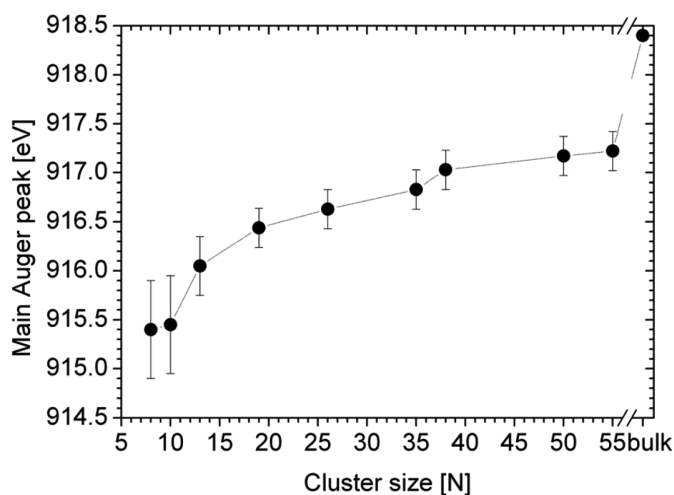


Abb. 2.8: Auger-Elektronen ($L_{3,4}, M_{4,5}, M_{4,5}$) von deponierten Kupferclustern gemessen von Peters *et al.* [160]. Zu sehen ist die Abhängigkeit der Linienposition von der Clustergrößen N wie sie auch für Augerelektronen gilt.

ab dem Ende der 1980er Jahre gegeben, wie z.B. DiCenzo *et al.* [154] oder auch Siekmann [64] zeigten. Rumpfniveau-PES an Metallclustern in einer Matrix wurden beispielsweise von Calliari *et al.* [155] oder auch Takahiro *et al.* [156] (Kohlenstoffmatrix oder auch Conus *et al.* in einer Argonmatrix [157]) durchgeführt. Weitere Untersuchungen wurden unter anderem an Gold [158, 159] und Kupfer (Augerelektronen bei zwei Rumpflöchern) [160] durchgeführt. Bei Letzteren hat man den Vorteil, dass die Photonenenergie und Brillanz nicht mehr entscheidend für die Energieauflösung ist, da bei Augerelektronen nur die beteiligten Energieniveaus eine Rolle spielen. Mit welcher Photonenenergie das ursprüngliche Rumpfloch erzeugt wurde, ist für die Energie des Augerelektrons unerheblich. Auch bei Spektroskopie der Augerelektronen zeigt sich die typische Verschiebung mit einer $1/R$ Abhängigkeit (Abb. 2.8), da auch hier eine Elektronen-Cluster-Wechselwirkung bei Verlassen des Clusters vorliegt (siehe Abschnitt 2.1.3).

2.3.2. VALENZBAND-PES AN FREIEN CLUSTERN

Die Untersuchung freier Metallcluster hat den Vorteil, dass man die Cluster ungestört von Wechselwirkungen mit dem Substrat beobachten kann. In der Natur der Erde können solche freien Cluster jedoch nicht vorkommen. Es geht hier selten um direkte anwendungsbezogene Forschung, jedoch können Cluster in der Gasphase viel zum Verständnis des geometrischen und elektronischen Aufbaus sowie der dazu führenden Gesetzmäßigkeiten beitragen.

Mit der Entwicklung von Laborlasersystemen hoher Intensität entstand die Möglichkeit, Photoelektronenspektroskopie an freien, massenseparierten Clustern durchzuführen. Aufgrund der geringen Dichte der Cluster im Molekularstrahl reicht die Intensität anderer Lichtquellen nicht aus, es käme zu selten zu Wechselwirkungen des Lichts mit dem Cluster. Mit den Excimerlaser [43] standen ab den 1970er Jahren intensive Lichtquellen im UV-Bereich (bis zu 7,9 eV F_2 -Laser) zur Verfügung. Mit diesen Lasern ist die Spektroskopie des oberen Teils des Valenzbandes möglich, jenes Teils also, der maßgeblich für die chemischen Bindungen usw. verantwortlich ist. Viele Arbeiten dazu entstanden in der Arbeitsgruppe um Smalley, Cheshnovsky, Handschuh und Taylor [70, 75, 76, 105, 161, 162] und auch bei Meiwes-Broer, Ganteför, Gausa, Lüder und anderen [48, 72, 73, 163, 164]. Zeitaufgelöste PES zur Relaxation des Elektronensystems nach der Photoionisation wurde z.B. von Stanzel, Neeb *et al.* durchgeführt [165–168]. Auch Experimente zum Verständnis der chemischen Reaktion von Clustern in der Gasphase sind mit Hilfe der Valenzband-PES möglich, da gerade die chemisch aktiven Elektronen hier zugänglich sind. Dazu zählen Arbeiten von Huang *et al.* [169], von Issendorf, Landman *et al.* [170] sowie Ganteför [171]. Selbst Untersuchungen zum geometrischen Aufbau der Cluster sind in Verbindung mit Strukturberechnungen möglich, wobei hier vor allem Arbeiten von Lai-Sheng Wang [31, 77, 172–174] und Huang [31, 174] oder auch Häkkinen, Landman [173], Johansson, Kappes *et al.* [32] und Gruene *et al.* [175] zu nennen sind. Abbildung 2.9 zeigt Ergebnisse der Valenzbandspektroskopie an Pb^- , speziell die Vermessung der Elektronenaffinität der einzelnen Bleicluster.

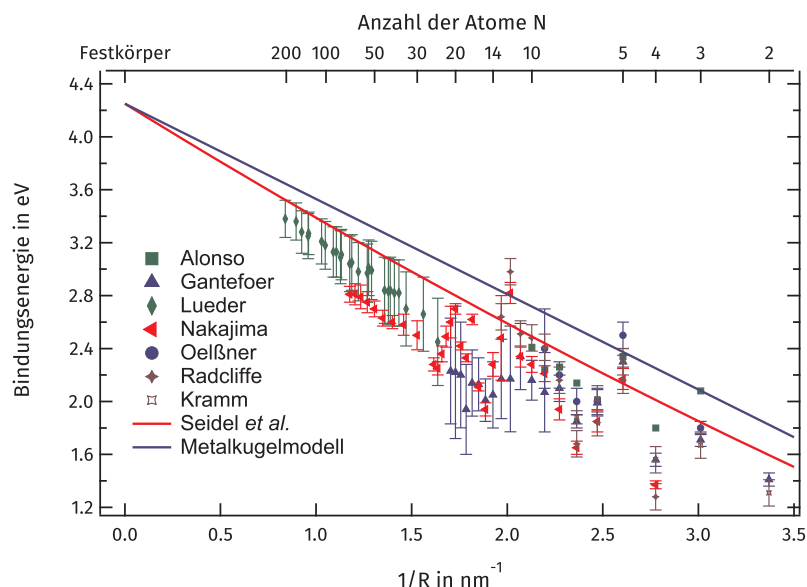


Abb. 2.9: Ergebnisse verschiedener Messungen des Ionisationspotenzials negativer Bleichcluster [48, 49, 73, 176–178], was der Elektronenaffinität neutraler Bleichcluster entspricht. Die einzelnen Messungen sind als Symbole über dem inversen Clusterradius aufgetragen, als durchgezogene Linien die Vorhersagen des klassischen Metallkugelmodell sowie des von Seidel *et al.* modifizierten Metallkugelmodell. Die Sprünge in den Messwerten sind mit elektronischen Schalenabschlüssen begründbar.

2.3.3. RUMPFNIVEAU-PES AN FREIEN CLUSTERN

Erste Rumpfniveau-PES an massenseparierten Clustern in der Gasphase wurde von Bréchnignac *et al.* 1988 [101], an einem Synchrotron unter Ausnutzung resonanter Anregung des Hg_{5d} -Niveaus durchgeführt. Aber erst seit ca. 15 Jahren werden die Elektronen-Rumpfniveaus freier Cluster intensiv untersucht. Dabei kommen drei Verfahren zum Einsatz, die ich hier kurz vorstelle. Zum Ersten ist dies ein Verfahren, das keine Photoelektronenspektroskopie ist, aber ein Spektrum hervorbringt, welches die Informationen eines PE-Spektrums enthält (Arbeitsgruppe T. Lau am Helmholtz-Zentrum Berlin -Bessy II). Zum Zweiten handelt es sich um die direkte PES mithilfe von Synchrotronstrahlung (z. B. Arbeitsgruppe O. Björneholm, Uppsala Schweden) und als Drittes die hier genutzte direkte PES an einem XUV Freie-Elektronen-Laser (FEL).

Bei der ersten Methode wird das Problem der geringen Targetdichte durch eine Ionenfalle gelöst (Paulfalle [180]). In dieser werden kationische Cluster der untersuchten Größe gespeichert und eine definierte Zeit lang mit Synchrotronlicht bestimmter Wellenlänge bestrahlt. Durch die Photoionisation der Cluster in der Falle kommt es zu mehrfach geladenen Clustern, die zum Teil zerfallen. Eine massenspektroskopische Untersuchung des Falleninhaltes nach Abschluss der Bestrahlung zeigt, wie viele der

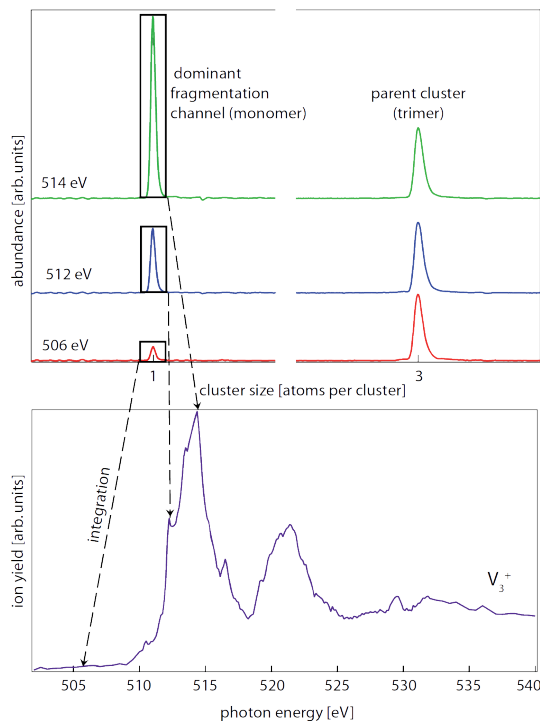


Abb. 2.10: In dem oberen Bild sind drei Massenspektren zu sehen. Diese wurden mit einem Flugzeit-Reflektron-Massenspektrometer, nach der Photoionisation von kationischen Clustern (hier trimer) mit verschiedenen Wellenlängen (506, 512, 514 eV) in einer Paulfalle, gemessen. Durch die Photoionisation kommt es zu mehrfachgeladenen Clustern, die im Falle des Trimers zerfallen. Deutlich sieht man die Zunahme des Anteils des Monomers mit der steigenden Photonenenergie. Im unteren Diagramm ist eine dem PE-Spektrum ähnliche Darstellung zu sehen. Es handelt sich aber um die Intensität des Monomers, dass PE-Spektrum würde sehr ähnlich aussehen (Hirsch, Vogel, Lau *et al.* [179]).

Cluster in der Falle ionisiert wurden. Wiederholt man das Experiment für viele verschiedene Photonenenergien und trägt die Zahl der weiter ionisierten Cluster über die Photonenergie auf, erhält man ein Spektrum, dass einem PE-Spektrum recht ähnlich sieht (Vogel *et al.* 2012 [136]). In Abbildung 2.10 ist dieses Verfahren dargestellt. Es funktioniert aufgrund des Verlaufs des Wirkungsquerschnittes für leichte Atome. Bei Erreichen der nötigen Energie zur Ionisation eines Elektronenniveaus ist dies sehr wahrscheinlich und fällt danach meist mit $W^{-7/2}$ ab [56]. Daher ist bei Erreichen der nötigen Photonenenergie ein plötzlicher Anstieg mehrfach geladener bzw. zerfallener Cluster in der Paulfalle zu erwarten. Für schwere Atome (Gold, Blei) ist der Verlauf des Wechselwirkungsquerschnitts komplizierter (Cooperminimum [181]), so dass hier die Methode versagt. Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Energieauflösung, die nur durch die Einstellmöglichkeiten des Undulators bzw. des Monochromators begrenzt ist. Durch Nutzung dieser Methode entstanden in der Arbeitsgruppe Lau / Möller / von Issendorff zahlreiche Messungen an Clustern [136, 179, 182–184].

Die zweite Methode benutzt ebenfalls Synchrotronstrahlung zur Photoionisation. Hier wird ein möglichst intensiver Clusterstrahl, direkt aus der Clusterquelle (nur grobe Massenselektion), mit dem Synchrotronlicht gekreuzt und die entstehenden Photoelektronen spektroskopiert. Der Clusterstrahl besteht dabei aus einfachen An- und Kationen sowie neutralen Clustern, die sich alle entsprechend ihrer verschiedenen IP

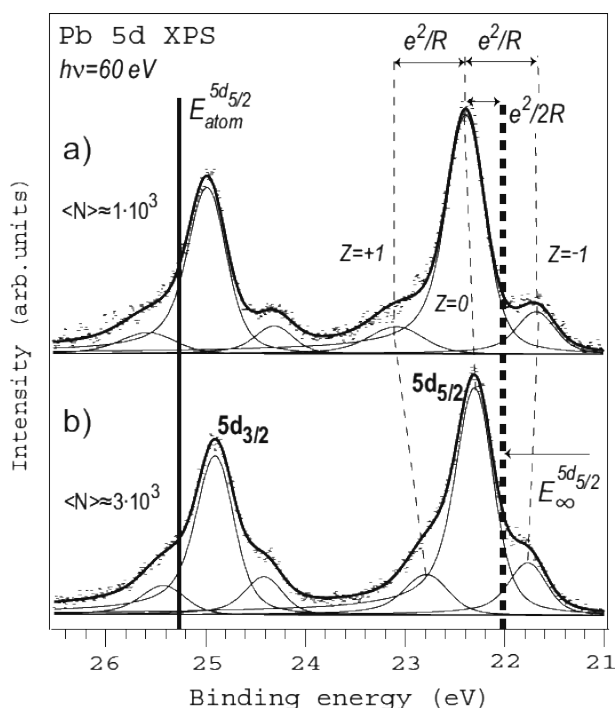


Abb. 2.11: PE-Spektrum von positiven, neutralen und negativen Bleiclustern in einem Clusterstrahl für zwei Größenbereiche. Die Synchrotronstrahlung von $h\nu = 60$ eV wird hier mit dem Clusterstrahl einer Magnetron-Clusterquelle gekreuzt. Die Cluster waren dabei nur grob masseselektiert (je nach Quellenparameter verschieden groß). Die Größe ließ sich aber dann durch die Verschiebung der 5d Niveaus zwischen Anionen und Kationen ermitteln [185].

im PE-Spektrum wiederfinden. Daraus kann dann unter Nutzung des Metallkugelmodells auf die Clustergröße rückgeschlossen werden (Peredkov *et al.* [185], siehe Abb. 2.11). In den letzten Jahren wurde diese Methode in der Gruppe um O. Björneholm stetig weiterentwickelt und ermöglicht mittlerweile die Spektroskopie freier massenselektierter Cluster bis hinunter zu Radien von 0,5 nm und ausschließlich neutraler Cluster [96, 97, 110, 185–192] (Die Ermittlung der Clustergröße erfolgt hier durch die Peakbreite). Einzelne Clustergrößen N oder Clusterradien R sind hier sicher nicht zugänglich, es handelt sich immer um einen gewissen Clustergrößenbereich und ganz kleine Cluster $N=2,3,4,5...$ sind hierbei in absehbarer Zukunft ebenfalls nicht zugänglich.

Die dritte Variante ist die Nutzung eines VUV Freie-Elektronen-Laser wie dem FLASH. Hier sind aufgrund der höheren Anzahl (ca. 10^8 mehr) an Photonen pro Laserschuss (Bunch mit $1,6 \cdot 10^{12}$ Photonen pro Bunch [193]) auch PE-Spektren einzelner Clustergrößen N prinzipiell bis hinab zu einzelnen Atomen möglich. Senz *et al.* 2009 [194] zeigten hier Pb_{5d} -Spektren von Pb_{11}^- bis Pb_{50}^- . An Molekül-Clusterionen $(\text{MoO}_3)_n^+$, $n = 60$ wurde auch schon die direkte PES am Synchrotron durch Schramm *et al.* [195] gezeigt. Die um Größenordnungen geringere Anzahl an Photonen im Synchrotron-Bunch bleibt hier allerdings die limitierende Herausforderung.

Infolge der neuen technischen Möglichkeiten zur Rumpfniveau-Spektroskopie an freien Clustern gab es in den letzten Jahren auch eine Vielzahl an Arbeiten dazu. So wurde z. B. der Energieverlust durch Plasmonenanregung von Anderson *et al.* an Alkali

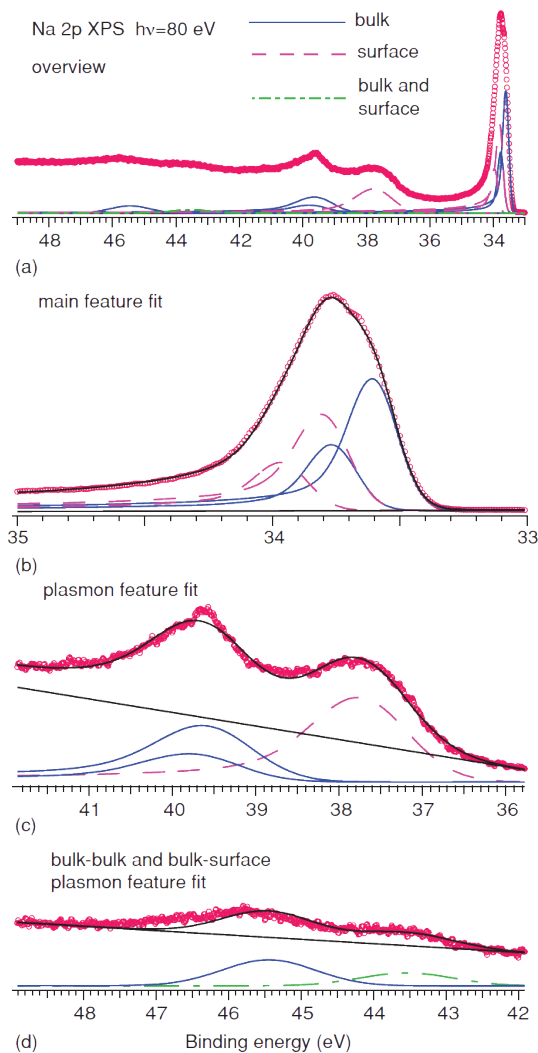


Abb. 2.12: Die Na_{2p} -Niveaus und ihre Plasmonenverlust-Linien, gemessen an 5 nm großen Clustern (10^3 Atome). Die roten Kreise zeigen jeweils das gemessene Spektrum, die schwarze Linie die Summe der Fits. Die einzelnen Komponenten sind jeweils blau (Festkörperanteil) und gestrichelt (Oberflächenanteil) dargestellt. Das oberste Spektrum zeigt das gesamte Spektrum (A), darunter befinden sich im Detail die beiden direkten PE-Spektren von $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ gefittet mit einem DS-Profil (B), dann folgen die Plasmonenverlust-Linien für Oberfläche und Volumen-Plasmon (C) sowie Vielfache davon (Oberschwingungen) (D).[97]

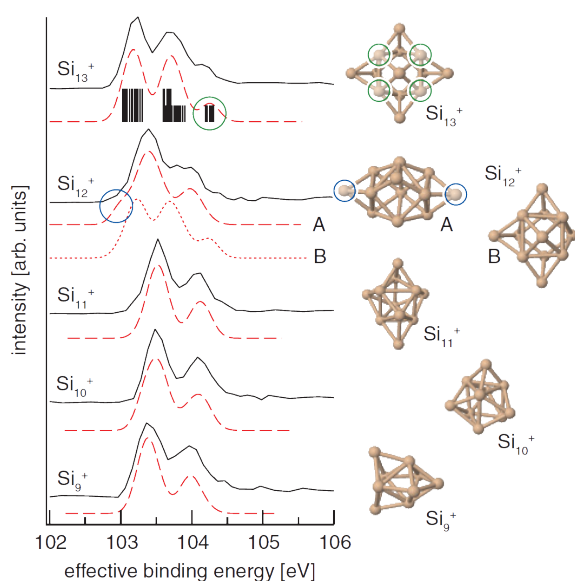


Abb. 2.13: Kationen Si_{9-13}^+ -PE-Spektren gewonnen aus den Massenspektren der am Synchrotron ionisierten Cluster. Auf der linken Seite die Spektren (schwarze Linie entspricht dem gemessenen Spektrum, rote Linien den mit der DFT Software TURBOMOLE gerechneten Spektren). Links zum Vergleich die Clusterstruktur, wie von Lyon *et al.* [196] berechnet. Durch die feine Durchstimmbarkeit der Synchrotronstrahlung sind hier hoch aufgelöste Spektren an kleinen Clustern möglich. Die Markierungen bei Si_{12} und Si_{13} zeigen die chemische Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Bindungspartnern der einzelnen Atome. Ein gutes Beispiel, wie durch PES in Verbindung mit Struktur-Berechnungen auch Strukturaufklärung der Cluster möglich ist [136].

(Natrium, Kalium) mit Radius ca. 5 nm, Erdalkalie (Magnesium) ca. $R = 10$ nm [97] und Aluminium (ca. 3-4 nm Radius) [187] vermessen (Abb. 2.12). Vogel *et al.* untersuchten die Si_{2p} -Rumpfniveaus mit der ersten der beschriebenen Methode (Röntgenabsorption und Massenspektroskopie der Clusterfragmente) an Si_{9-13} und gewannen hochaufgelöste Spektren (Siehe Abb. 2.13). Vergleiche mit Berechnungen zeigen, dass man hier einzelne Atompositionen (bzw. Atome mit verschiedenen Koordinationszahlen) im Cluster identifizieren kann. Durch geringere oder höhere Koordinationszahl der einzelnen Atome verschieben sich deren Elektronenniveaus wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

Nach dem zweiten Verfahren wurden z.B. in der Arbeitsgruppe um O. Björneholm, von S. Urpelainen *et al.* [192] an neutralen Antimonclustern (Sb) in den Größen 0,6-4,5 nm Messungen am Valenzband des IP sowie der 4d-Rumpfniveauelektronen vorgenommen. Dabei legen die Beobachtungen nahe, dass Antimon auch bei großen Clustergrößen von 4,5 nm noch kein Metall bildet. Die Clustergrößenverteilung wurde dabei mithilfe der Halbwertsbreite der 4d-Niveaus bestimmt. Diese vergrößert sich zu kleinen Clustern aufgrund der sich verringernden Zustandsdichte. Eine weitere Arbeit stammt von Tchapyguine *et al.* aus dem Jahr 2014 [186]. Es wurden neutrale Bleicluster in einer Argonhülle spektroskopiert und auch hier wird der Metall-Nichtmetall-Übergang von Blei diskutiert. Bei Pb_{80} wird ein Übergang in der Linienform von einer

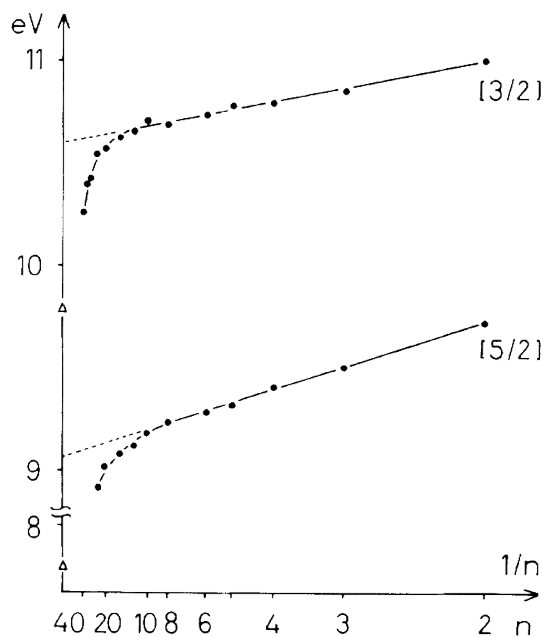


Abb. 2.14: Erste Rumpfniveau-Messung freier massenseparierter Metallcluster von Bréchnignac *et al.* [101]. Mithilfe einer resonanten Anregung des 5d-Bandes sowie des hohen Wirkungsquerschnitts von Quecksilber, war es schon 1988 möglich, am Synchrotron Messungen an freien Clustern durchzuführen. Die Punkte zeigen die Bindungsenergie der 5d-Elektronen für die verschiedenen Hg_n -Clustergrößen über der inversen Atomzahl $1/N$. Die gestrichelte Linie entspricht der Voraussage des klassischen Metallkugelmodells.

symmetrischen Linie in eine Doniac-Sunjic-Linienform sichtbar. Der Übergang zu metallischem Verhalten wird bei Pb_{30} vermutet.

2.3.4. ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN FREIER METALLCLUSTER

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Metallclustern, insbesondere deren Veränderung mit der Clustergröße ist das Thema der PES an Metallclustern. Dies ist vor allem interessant, da hier die Möglichkeit besteht, den Übergang zwischen Nichtmetall und Metall dingfest zu machen. Nach G. K. Wertheim [26] existiert allerdings kein scharfer Übergang und auch delokalisierte Elektronen in der Nähe der Fermikante bedeuten nicht zwangsläufig einen uneingeschränkt metallischen Charakter der Cluster. Wertheim zufolge wäre immerhin die Linienform der PE-Rumpfniveaus (Lorenz oder Doniach-Sunjic) ein eindeutiges Kriterium für metallische Cluster. Dies nachzuweisen stellt hohe Anforderungen an das Experiment, da hier Rumpfniveaus mit hoher Auflösung an freien Clustern gemessen werden müssen. Wegen dieser Anforderungen wird auch auf vielen anderen Wegen versucht, Hinweise auf den Nichtmetall-Metall-Übergang zu finden. Beispielsweise wurde von Rademann *et al.* 1978 [197] mit Hilfe von Untersuchungen zum IP (Ionisationspotential) von Hg-Clustern der Übergang von Van-der-Waals-Bindungen zu Metallbindungen bei ca. Hg_{70} beschrieben. Bréchnignac *et al.* [101] zeigten in ihren schon erwähnten ersten Rumpfniveau-Spektren an Hg_n^- (Abb. 2.14), dass ab Hg_{13} die 5d-Niveaus dem Metallkugelmodell folgen und damit der Übergang schon bei Hg_{13} erfolgen müsste. Busani *et al.* [161] zeigten dann 1998 anhand von UPS-Spektren freier anionischen Hg-Cluster von Hg_3 bis Hg_{250} , wie sich die Bandlücke immer weiter verkleinert und bei $\text{Hg}_{400 \pm 30}$

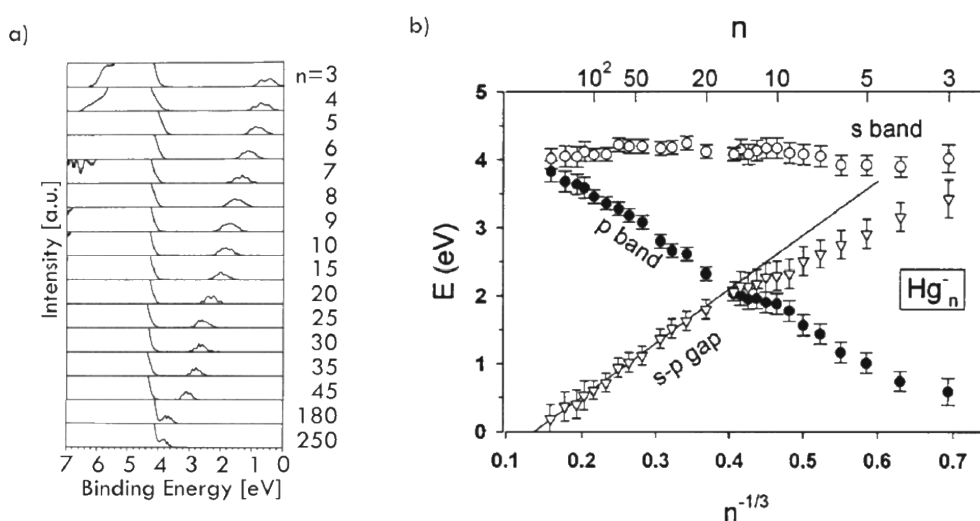


Abb. 2.15: Verlauf der Bandlücke von anionischen Quecksilberclustern in Abhängigkeit von der Clustergröße durch Busani *et al.* [161]. In den einzelnen PE-Spektren ist die kleiner werdende Bandlücke direkt sichtbar (linke Seite, eine Auswahl a)). Die Auswertung (rechte Seite b)) ergab das Schließen der Bandlücke bei $\text{Hg}_{400}^- \pm 30^\circ$.

endgültig schließt (Abb.2.15).

Ein anderer Zugang zu den elektronischen Eigenschaften wurde von Diederich *et al.* [39] gewählt. Durch Erzeugung von Magnesiumclustern in tiefkalten Heliumtröpfchen können diese in ihrem Grundzustand in der Gasphase präpariert werden. Durch anschließende Ionisation und massenspektroskopische Untersuchungen in Verbindungen mit Berechnungen zum Jelliummodell [198] ließ sich zeigen, dass ab Mg_{20} vollständig delokalisierte Elektronen vorhanden sein müssen. Thomas *et al.* [199] zeigten 2 Jahre später bei PES-Untersuchungen von Mg_{3-35} , dass sich die Bandlücke schon bei Mg_{18}^- schließt. Ein Ergebnis das Ersterem nicht widerspricht, bedenkt man, dass im ersten Experiment die Cluster sehr kalt waren und wie in Abschnitt 2.1.1 geschrieben der Übergang zum Metall auch temperaturabhängig ist.

Durch direkte Rumpfniveauspektroskopie von Blei-Clustern durch Senz *et al.* [178, 194] am VUV-FEL FLASH, ließ sich zeigen, dass das Metallkugelmodell für Bleicluster ab Pb_{19}^- gut mit den Bindungsenergien der Pb_{5d} -Niveaus korrespondiert. Für kleinere Cluster zeigt sich hingegen eine deutlich stärkere Niveaushift (Abb. 2.16). Im Gegensatz dazu ist bei Messungen der Elektronenaffinität, wie in Abb. 2.9 gezeigt, keine so deutliche Abweichung zu sehen. Bei der Spektroskopie der Elektronenaffinität ist diese von Jellium-Schalen-Abschlüssen und anderen Effekten überlagert. Berechnungen von Wang *et al.* [200] zeigen hier auch den Übergang von einer geschichteten Struktur zu einer kugelförmigen Form, wie sie eher dem Metallgitter von Blei entspricht. Gleichwohl zeigt die Übereinstimmung mit dem Metallkugelmodell für Pb_{19}^-

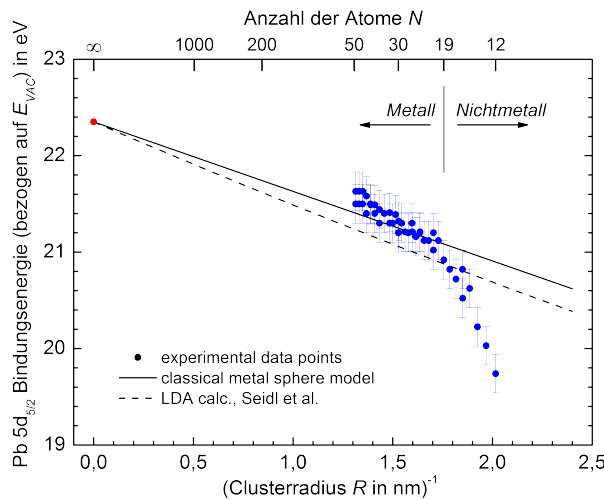


Abb. 2.16: Verschiebung des $5d_{5/2}$ -Elektronenniveaus von Pb_{11}^- bis ca. Pb_{50} [194]. Deutlich zu sehen ist das Abweichen der Messwerte bei Pb_{19}^- von den Vorhersagen des Metallkugelmodells (schwarz durchgezogene Linie) bzw. den LDA-Rechnungen (gestrichelte Linie) [49]. Der Wert der Austrittsarbeit des Bleifestkörpers ist als roter Punkt eingetragen.

wohl nur das Vorhandensein von delokalisierten Elektronen an, die trotz vorhandenem Rumpfloch eine Polarisierbarkeit des Clusters gewährleisten. Heinzelmann *et al.* [201] zeigen durch Pump-Probe-Messungen an Blei, dass es sich bis mindestens Pb_{28} wohl eher um einen Halbleitercluster handeln muss, da die Relaxationszeiten für das im Pump-Puls angeregte Elektron mit 15 ps noch zu lang für ein Metall sind. Weitere Zugänge zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Clustern durch PES sind z.B. die Untersuchung der Plasmonenverluste bei Rumpfniveaus [97, 187]. Ihr Vorhandensein lässt auf über den ganzen Cluster delokalisierte Elektronen schließen, da solche kollektiven Anregungen des Elektronensystems sonst nicht möglich sind. Peters *et al.* [202] haben Untersuchung mit Hilfe von PCI-AES (post-collision interaction auger electron spectroscopy) an deponierten Kupferclustern unternommen. Dabei zeigte sich, dass durch die Abschirmung des Rumpflochs bei der Spektroskopie des Augerelektrons Rückschlüsse hinsichtlich des metallischen Verhaltens möglich sind. Urpelainen *et al.* [192] haben die 4d-Niveaus sowie das Valenzband von Antimonclustern mit Radien zwischen 0,6 und 4,5 nm spektroskopiert. Im Vergleich mit Bismut vermuten sie, dass erst wesentlich größere Antimoncluster metallisch sind.

Theoretische Arbeiten zum Jelliummodell existieren z. B. von Engel und Peredew [44]. Direkte Berechnungen zur PES an freien Clustern existieren z.B. von D. Bauer. Durch Dichte-Funktional-Rechnungen wurden hier die Auswirkungen der Photoionisation eines Na_{58} -Clusters aus einem Rumpfniveau untersucht. Dazu wurde ein flaches Jelliumpotential mit einem zentral im Cluster liegenden Atompotential kombiniert (Abb. 2.17 [203]). Dem sich im Gleichgewicht befindlichen System wurde zu Beginn der Rechnung ein 2p-Elektron entfernt und die darauf einsetzende Reaktion des Elektronensystems berechnet. In Abb. 2.18 sieht man das Ergebnis der Rechnungen als Farbplot. Aufgetragen ist die Differenz der Zustandsdichte zum Ursprungssystem über die Zeit und den Radius bzw. im unteren Bild für drei verschiedene Radien. Die Reaktion kann als nach außen laufende Welle sich verändernder lokaler Zustandsdichten aufgefasst werden. Bildlich gesprochen reagieren als Erstes die Elektronen im selben

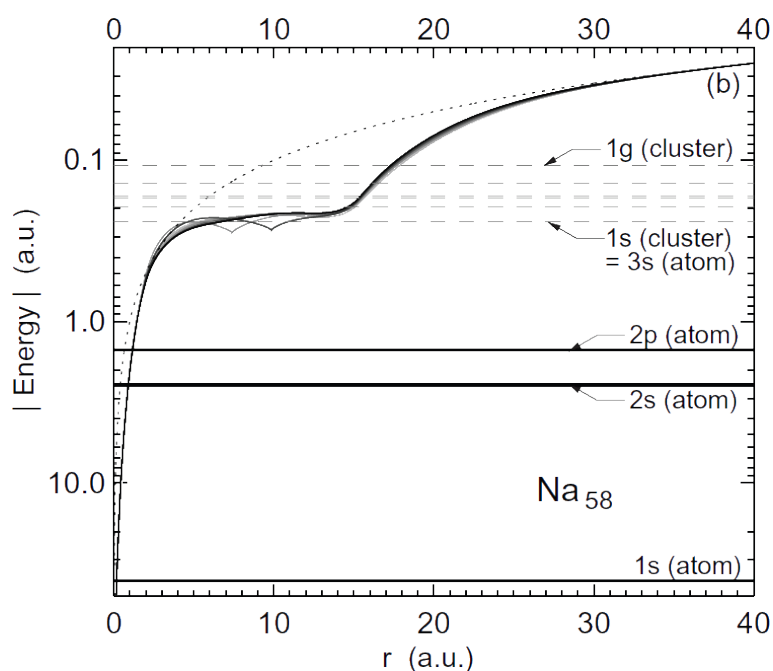


Abb. 2.17: Berechneter Potentialverlauf eines Na_{58} -Clusters. Für ein Atom aus der Mitte des Clusters wurden die Rumpfniveaus berechnet, während für die restlichen 57 Atome nur die Valenzelektronen mit Hilfe des Jelliummodells berechnet wurden. Zu Beginn wurde eines der 2p-Elektronen aus den Rumpfniveaus entfernt und die anschließende Relaxation des Elektronensystems berechnet [203].

Atom in dem sie ein Stück energetisch tiefer rutschen und damit das entstandene Rumpfloch besser abschirmen. Die nächsten Elektronen reagieren ganz ähnlich auf das Rumpfloch, mit einsetzender Schirmung schwingen sie aber wieder ein wenig zurück und so setzt sich der Prozess fort. Es zeigt sich dabei, dass in diesem Modell ein Photoelektron, je nachdem wie schnell und wann es den Cluster verlässt, zusätzliche Energie aus den Relaxationsprozessen aufnehmen kann. Eine weitere Arbeit von Tchaplyguine *et al.* [204] liefert eine Interpretation für die Energieverschiebung der Cluster-Rumpfniveaus mit Hilfe des an dieses Problem angepassten Born-Haber-Zyklus [88, 205].

Man sieht an den hier beschriebenen Beispielen, dass der Nachweis der Metalleigenschaften am Cluster eine Herausforderung ist und man den Übergang zum Metallverhalten meist nicht an einer Clustergröße festzumachen kann. Es kommt darauf an, was man als Kriterium für den Metallcharakter heranzieht, delokalisierte Elektronen oder das Schließen der Bandlücke. Bei einigen der Metallcluster existieren auch mehrere Modifikationen der Cluster, die nebeneinander im Clusterstrahl auftreten je nach Entstehungsbedingungen. Auch Temperaturunterschiede oder Zusammensetzung des Aggregationsgases können zu verschiedenen Modifikationen führen (z.B. bei kleinen Goldclustern die Koexistenz von 2- und 3-Dimensionalen Strukturen).

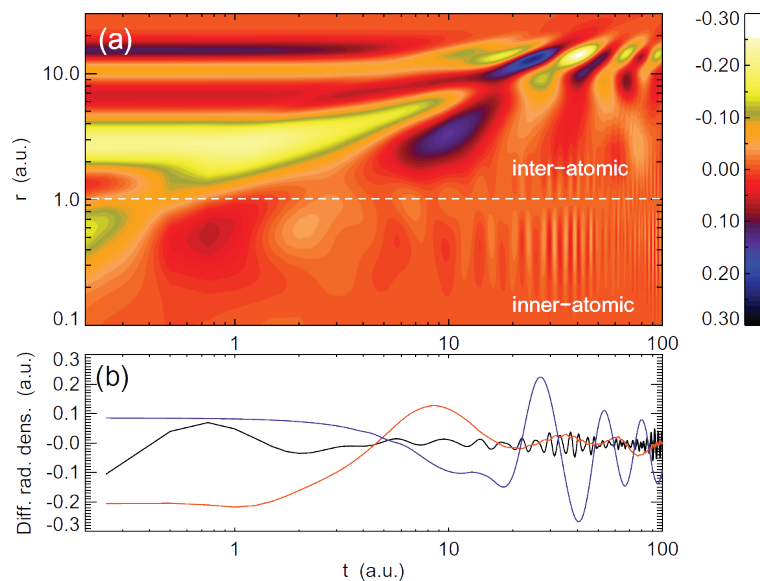


Abb. 2.18: Reaktion des Elektronensystems auf ein Rumpfloch im Na_{58} -Cluster. a) Countourplot der Differenz der Zustandsdichte zum ursprünglichen Zustand über Zeit und Clusterradius (Radius logarithmisch). b) Auswahl dreier Radien: Schwarz $r=0.51$ (im zentralen Atom), Orange $r=2.51$ und Blau $r=14.01$ (im Cluster) [203].

2.3.5. GOLD UND GOLDCLUSTER

Gold ist seit je her ein Material, das Interesse bei den Menschen geweckt hat [206, 207]. Ein Interesse, das sich auch aktuell in Wissenschaft und Industrie fortsetzt. Auch wenn nur ca. 10% des Goldes in der Industrie verarbeitet werden, so steigt doch der Bedarf für Katalysatoren, Elektronik usw., auch chemisch und physikalisch ist Gold interessant. Hauptgrund seiner Verwendung in der Schmuckproduktion ist die Farbe. Bedingt ist diese, ebenso wie die hohe Duktilität, durch den relativistischen Effekt der 6s-Elektronen (Abb. 2.19) [208–210]. Er sorgt dafür dass sich die 6s-Elektronenorbitale kontrahieren und damit den Kern besser vor den 5d-Elektronen abschirmen, was diese wiederum einer geringeren effektiven Kernladung Z_{eff} ausgesetzt und sie größere Orbitale bilden lässt. Dies führt zu einer erhöhten Energiedifferenz zwischen den Elektronenniveaus, woraus die goldene Farbe resultiert (Blau wird absorbiert). Der relativistische Effekt hat auch Auswirkungen auf die Lebensdauer angeregter Zustände wie Niemietz *et al.* [211] gezeigt haben.

Die Struktur kleiner Goldcluster wurde in mehreren Arbeiten behandelt. So stellten Michaelian *et al.* 1999 [212] bei Berechnungen für Au_N $N=19,38,55,75$ fest, dass ein ungeordnetes Isomer (also eines ohne erkennbare Ordnung) energetisch am günstigsten ist. Häkkinen *et al.* fanden daraufhin planare Strukturen in freien Goldclustern bis Au_{14} [173, 213] wie sie auch von Xing *et al.* [214] bestätigt wurden. Später wurde in verschiedenen Arbeiten die Koexistenz einer 2D- und 3D-Phase für einige Goldclus-

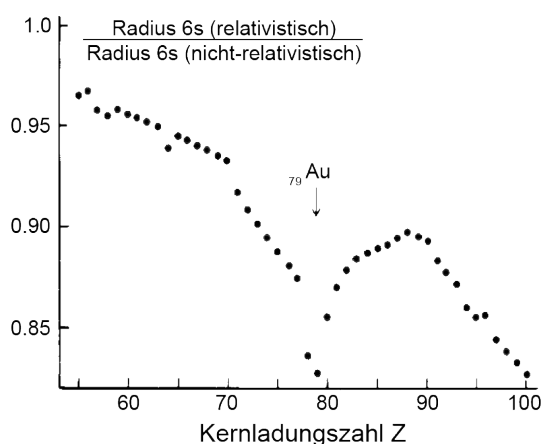


Abb. 2.19: Die relativistische Kontraktion der 6s-Schale von Cs ($Z=55$) bis Fm ($Z=100$) mit dem Maximum bei Gold Au ($Z=79$). Die Daten stammen von Pyykko [208] aus einer relativistischen und einer nicht-relativistischen Rechnung, die ins Verhältnis gesetzt wurden.

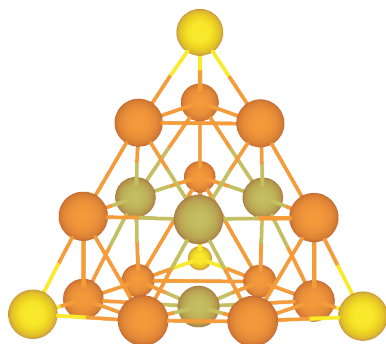


Abb. 2.20: Struktur des Au_{20} -Clusters. Mit verschiedenen Farben sind die Atome mit 3 (gelb), 6 (orange) und 9 (grün) Bindungspartnern zu sehen [77]. In der Rumpfniveau-PES sollte sich die chemische Verschiebung in einer Aufspaltung der Energieniveaus zeigen.

ter (z.B. Au_{12}) nachgewiesen [30–32]. Die Strukturuntersuchungen zu einzelnen Goldclustern zeigen z. B. für Au_{20} eine besonders stabile Tetraederform (siehe Abb. 2.20) [77]. Die dabei vorkommenden Atomkoordinationen von 4 Atomen mit 3 Bindungspartnern, 4 Atomen mit 9 Bindungspartnern und 12 Atomen mit 6 Bindungspartnern sollten dabei ähnlich wie z. B. bei Si_{12}^+ auch im PE-Spektrum zu sehen sein (siehe Abb. 2.13).

Untersuchungen zur Reaktivität kleiner Goldcluster wurden unter anderem von Haruta durchgeführt [147]. Er fand eine hohe größenabhängige Reaktivität bei der Oxidation von Kohlenmonoxid vor, was Goldcluster gerade für Katalyseprozesse interessant macht. G. Ganteför, B. v. Issendorff und U. Landman fanden in diesem Zusammenhang auch eine ungerade/gerade Permutation der Reaktivität von Goldclustern vor [170, 171]. Die katalytischen Eigenschaften von Gold wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht [5, 8, 145], eine besondere chemische Stabilität wurde für Au_{55} nachgewiesen. In einem PES-Experiment zeigten Boyen *et al.* [133], dass bei verschiedenen großen Goldclustern, deponiert auf einer Siliziumoberfläche, nur Au_{55} nicht oxidiert, trotz der Behandlung mit einem Sauerstoffplasma (siehe Abb. 2.21). Die Instabilität von Goldclustern untersucht Winston Saunders [215] und kommt zu dem Schluss, dass doppelt positiv geladene Goldcluster, kleiner als 18 Atome ($\text{Au}_{<18}^{2+}$), instabil sind und zerfallen. Ähnliche Ergebnisse gab es von J. Ziegler *et al.* [216, 217] für Au_{7-35}^{2+} und Au_{19-35}^{3+} .

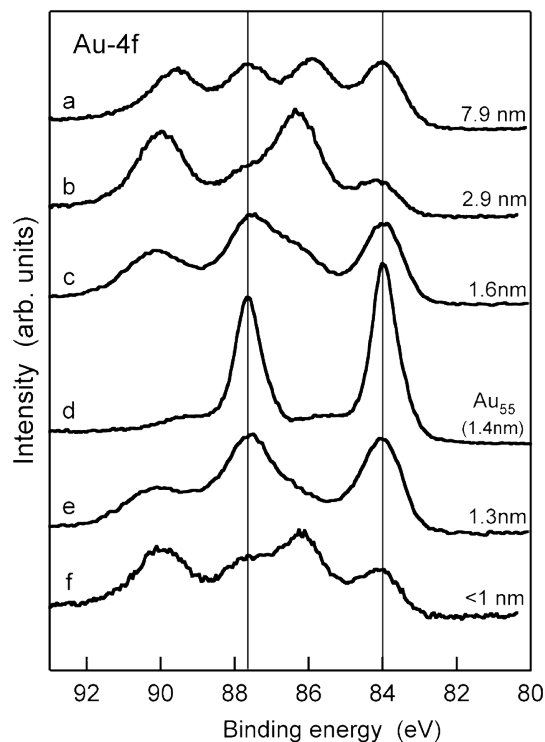


Abb. 2.21: Chemische Verschiebung am Beispiel von deponierten Goldclustern. Verschieden große deponierte Goldcluster wurden hier mit einem Sauerstoffplasma oxidiert. Dabei zeigt sich die Resistenz des Au_{55} Clusters, die auch danach nur die zwei Au_{4f} -Niveaus zeigen. Alle anderen Clustergrößen zeigen hingegen auch die um ca. 2 eV verschobenen 4f-Linien von Goldoxid [133]

2.3.6. BLEICLUSTER

Wie Gold, ist auch Blei ein schon sehr lange genutztes Metall. Aufgrund seines höheren Vorkommens sowie des niedrigen Schmelzpunktes wurde es bereits früher als Gold genutzt. Wie Bohrkerne aus Grönländischem Eis verraten, wurden zur Hochzeit des Römischen Reiches ca. 10^5 Tonnen Blei pro Jahr gewonnen [218]. Ein Wert, der erst wieder mit der beginnenden industriellen Revolution erreicht wurde.

Blei gilt mit seiner Masse von $207,2 \pm 0,1$ amu seit 2003 als schwerstes stabile Element. Bis dahin galt Bismuth als schwerstes stabiles Element, es zerfällt allerdings als Alphastrahler mit einer Halbwertszeit von $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{19}$ Jahren [219]. Blei besitzt mit 82 Protonen eine magische Protonenzahl, die bei ^{110}Pb noch durch eine magische Neutronenzahl von 128 ergänzt wird. Im Periodensystem steht Blei in der Kohlenstoffgruppe. In dieser Gruppe ist ein Übergang vom Nichtmetall (Kohlenstoff) über Halbleiter (Silizium, Germanium, Zinn) hin zu Metallen (Zinn, Blei) zu beobachten (Zinn besitzt sowohl eine halb- als auch eine metallische Modifikation). Dieser Übergang innerhalb der PSE-Gruppe ist auf das Absinken der s-Niveaus unter das halb besetzte p-Niveau bei schweren Atomkernen zurückzuführen (wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei Gold). Untersuchungen zur Struktur kleiner Bleicluster wurden unter anderem von Wang *et al.* mit Hilfe von DFT-Rechnungen für Pb_{2-22} durchgeführt [29]. Dabei zeigt sich für Pb_{14-18} eine geschichtete Struktur ähnlich der von Graphit und für Pb_{19-22} eine eher kompakte dem Festkörper ähnliche Form. Weitere Arbeiten zur Struktur der Bleicluster sind DFT-Rechnungen für Pb_{21-30} von Li *et al.* [220] oder auch Kelting *et al.* [221], der DFT-Rechnungen mit der Mobilität einzelner Clustergrößen in der Gas-

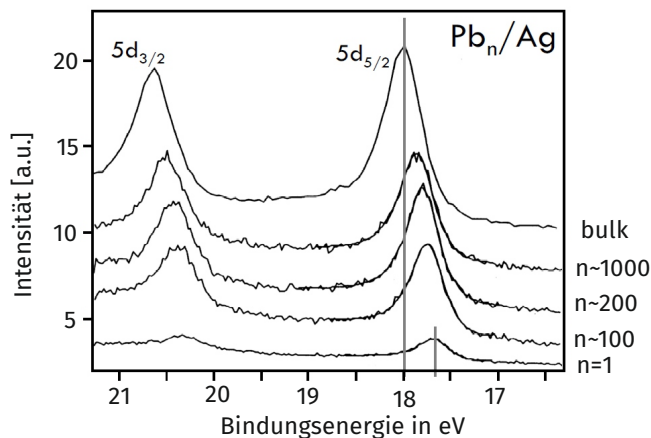


Abb. 2.22: Die 5d-Niveaus massenseparierter Blei-cluster wurden hier auf einer kalte Silberoberfläche spektroskopiert. Deutlich ist die Verschiebung der Niveaus mit der Clustergröße zu sehen, wie sie auch vom Metallkugelmodell vorhergesagt wird [64].

phase verglichen hat (Je nach Stirnfläche sind die Cluster verschieden mobil). Untersuchungen mithilfe der PES am Valenzband wurden bereits in Abb. 2.9 gezeigt [48, 49, 73, 176–178], an Rumpfniveaus in Abb. 2.11 [185] und Abb. 2.16 [194]. Weitere Arbeiten wurden z. B. von Siekmann *et al.* [64] durchgeführt (Abb. 2.22). Die speziellen Eigenschaften von Blei in Quantendots, einem dem Clustersystem in den Abmessungen ähnlichen System, untersucht Wiese [20] hinsichtlich seiner elektronische Eigenschaften.

3. DAS EXPERIMENT

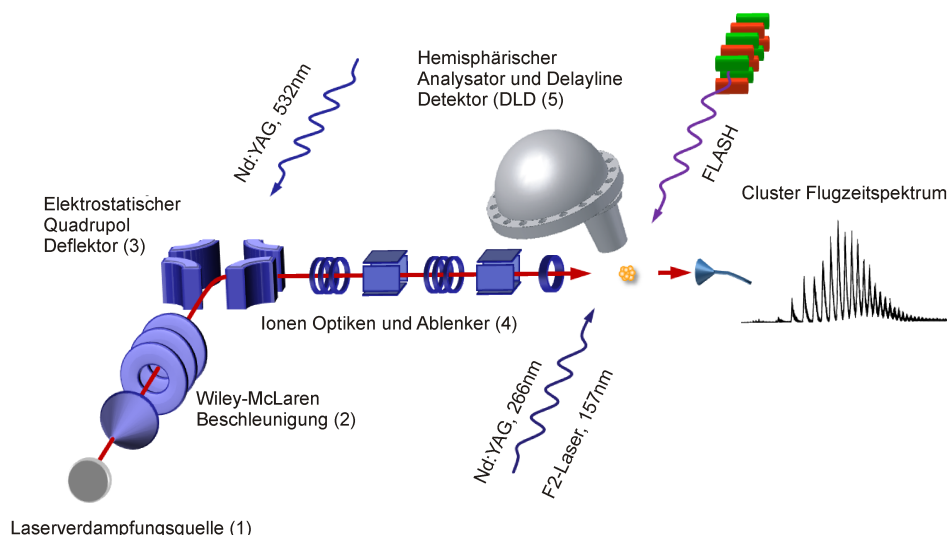


Abb. 3.1: Experimenteller Aufbau, wie er in den beiden Strahlzeiten am FLASH in Hamburg genutzt wurde. Bestehend aus Clusterquelle (1), Wiley-McLaren-Beschleunigung (2), elektrostatischem Umlenker (3), Ionen-Linsen und Ablenker (4) sowie dem hemisphärischen Analysator (5) als PE-Spektrometer.

Im Folgenden wird der Aufbau des Experimentes beschrieben (Abb. 3.1), mit dem die Rumpfniveau-PES an freien Metallclustern durchgeführt wurde. Entscheidend für das Gelingen der Messungen war dabei die Möglichkeit, massenseparierte Metallcluster in hoher Dichte im Molekularstrahl bereitzustellen und bei hohen Photonenenergien die entsprechend schnellen Photoelektronen sicher spektroskopieren zu können. Als Clusterquelle diente eine gepulst arbeitende Laserverdampfungsquelle (Abschnitt 3.1.1), an die sich ein Wiley-McLaren Flugzeitspektrometer anschloss (Abschnitt 3.1.2). Im Fokuspunkt dieses Flugzeitmassenspektrometers befindet sich die Wechselwirkungszone zur Photoelektronenspektroskopie. Hier, am Ort der höchsten Targetdichte, wird der Clusterstrahl mit den FEL-FLASH-Pulsen gekreuzt. Als Spektrometer für die entstehenden Photoelektronen wird ein hemisphärischer Analysator (HA) (Abschnitt 3.1.3) genutzt. Die Durchführung und Auswertung der FLASH-Strahlzeiten sind im Abschnitt 3.2 beschrieben. Zur Unterstützung der Datenauswertung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse, insbesondere der Sekundärelektronen wurden mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation die PE-Spektren nachgebildet (Abschnitt 4) und die Sekundärelektronenemission untersucht.

3.1. VERSUCHSAUFBAU

3.1.1. LASERVERDAMPFUNGS-CLUSTERQUELLE

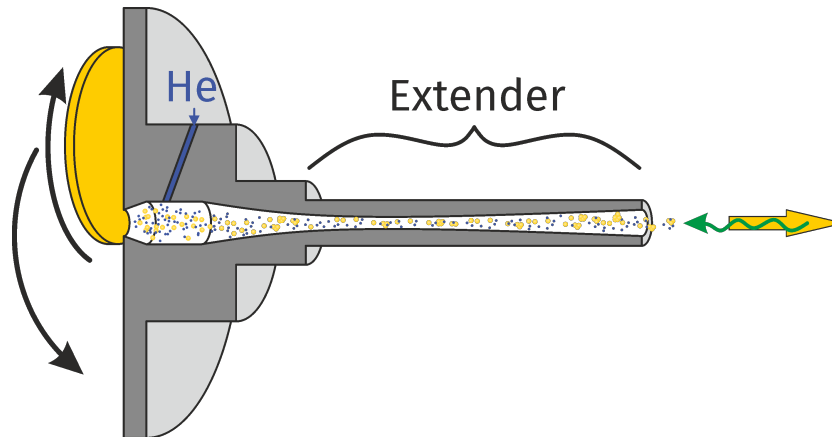


Abb. 3.2: Der schematische Aufbau der Clusterquelle im Halbschnitt. Durch Öffnen eines Gasventils (nicht dargestellt) für etwa $100\ \mu\text{s}$ strömt Aggregationsgas (He, blau) in die Kammer vor dem Target (gelb). In den ansteigenden Gaspuls schießt durch den Extender der Laserpuls (grüner Pfeil) eines Nd:YAG-Lasers und verdampft das Targetmaterial. Das Aggregationsgas expandiert zusammen mit dem Targetdampf durch den Extender in das umgebende Vakuum ($10^{-3}\ \text{mbar}$). Dabei entstehen in dem He-Targetmaterial-Gemisch durch Stöße und Abkühlung die Cluster (gelbe Punkte und Pfeil). Um einen gleichmäßigen Abtrag des Targetmaterials zu gewährleisten dreht dieses sich auf einer Zykloidenbahn am Laserfokus vorbei (schwarze Pfeile).

Das Verfahren zur Clusterherstellung mittels Laserverdampfung geht auf Dietz und Smalley [69] zurück. Bei dem hier verwendeten Design handelt es sich um eine Weiterentwicklung von Gangopadhyay [222] sowie Heiz *et al.* [223]. In Abbildung 3.2 ist die Quelle mit den wichtigsten Bauteilen schematisch im Halbschnitt dargestellt. Im Betrieb dreht ein bürstenloser Elektromotor das als Scheibe ausgeführte Clustertarget auf einer Hypozykloidenbahn, sodass jeder Bereich des Targets an der mittleren Aussparung zur Aggregationskammer vorbeikommt und die Targetfläche optimal genutzt wird. Durch dieses Loch zur Aggregationskammer schießt ein Nd:YAG-Laser (533nm) auf das Target und verdampft dort das Material zu einem Plasma-Jet. Zeitgleich mit dem sich ausbreitenden Plasma wird zur Aggregation der Cluster ein He-Gaspuls eingelassen. Clustermaterial und He-Atome expandieren durch den Extender in das Vakuum ($10^{-3}\ \text{mbar}$) der Quellenkammer. Die Größenverteilung der bei der Expansion entstehenden Cluster hängt von der Dauer des Gaspulses und dem zeitlichen Versatz von Laser- und Gaspuls ab und ist vom Monomer bis hin zu 10^3 Atomen grob steuerbar. Detaillierte Parameter für die einzelnen Größenordnungen sind in den Arbeiten [178, 224, 225] oder auch bei T. Fischer [226] nachzulesen.

3.1.2. FLUGZEITMASSENSPEKTROMETER

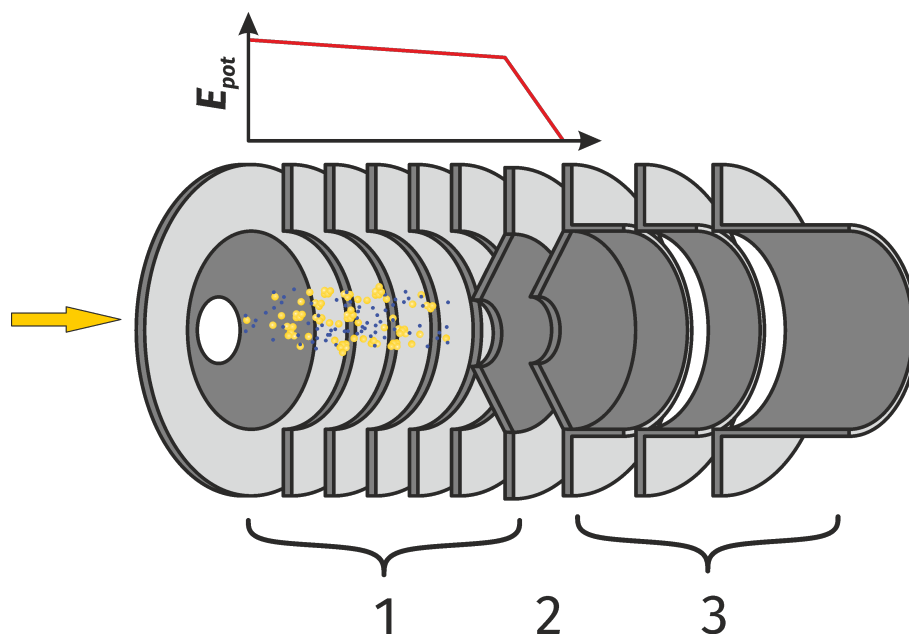


Abb. 3.3: Aufbau der Wiley-McLaren Beschleunigung. Von der Quelle (links) kommend driftet der Clusterpuls (gelber Pfeil) in die zweistufige Beschleunigungseinheit. Nach ca. 50-80 μs ist der Clusterpuls in der ersten Stufe (1) der Beschleunigung (wie eingezeichnet) angekommen, worauf die einzelnen Blenden mit 1 kV von links nach rechts abnehmend beschaltet werden (Verlauf oben dargestellt) und so die gewünschten Cluster (Anionen bzw. Kationen) beschleunigt werden. Der Großteil der Beschleunigung findet dabei in der zweiten Beschleunigungsstufe statt (2). Am Ende schließt sich noch eine elektrostatische Linse (3) an, die die Erste in der ca. 2 m langen Driftstrecke ist.

Direkt hinter der Clusterquelle, getrennt durch einen Skimmer, der gleichzeitig als Druckstufe fungiert, folgt der Beschleunigungsteil des Flugzeitmassenspektrometers. Mit diesem werden sowohl die Massenseparation, als auch die hohe Targetdichte im Cluster-Photon-Wechselwirkungspunkt erzeugt. Der Beschleunigungsteil des Flugzeitmassenspektrometers ist hier als zweistufige Abzugsoptik nach dem Prinzip von Wiley und McLaren [227] ausgeführt. In Abb. 3.3 ist der Beschleunigungsteil schematisch im Halbschnitt dargestellt. Die erste Stufe (1) ist 9 cm lang, womit gewährleistet wird, dass ein möglichst großer Teil des divergenten Clusterpulses der Clusterquelle aufgenommen wird. Befinden sich die Cluster, 500-600 μs nach dem Laserpuls, in der ersten Stufe der Beschleunigungsstrecke, wird für ca. 50-80 μs das 1 kV-Beschleunigungsfeld zugeschaltet. Dieses Beschleunigungsfeld ist so gestaltet, dass an der am weitesten links liegenden Elektrode die größte Spannung mit der Polarität der zu beschleunigenden Cluster anliegt. Über die gesamte 9 cm lange erste Stufe der Beschleunigung fällt das Feld von Elektrode zu Elektrode nur langsam

über eine Widerstandskaskade um ca. 10 % ab. In der zweiten Stufe der Beschleunigungsstrecke (2) fallen dann die übrigen ca. 90 % ab. Damit wird die Divergenz des Clusterpulses in Flugrichtung ausgeglichen. Cluster, die die Quelle schneller verlassen und folglich in der ersten Beschleunigungsstufe weiter vorn sein würden, erhalten eine weniger große Beschleunigung und fliegen daher am Ende etwas langsamer. In der zweiten Stufe erfolgt die Hauptbeschleunigung, die für alle Cluster gleich ist und der Massenseparation dient, da die verschiedenen Clustermassen die Beschleunigungseinheit mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlassen. Die Driftzone nach der Beschleunigung ist ca. 2 m lang und beinhaltet zur Führung des Clusterstrahls einen Umlenker (elektrostatischer Quadrupol), zwei Paar Steerer und mehrere elektrostatische Linsen, die der radialen Divergenz des Clusterstrahls entgegenwirken.

3.1.3. ELEKTRONENSPEKTROMETER

Als Elektronenspektrometer dient ein hemisphärischer Analysator (HA) (Abb. 3.4). Im Prinzip ist dies eine Weiterentwicklung von Elektronenmonochromatoren und wird seit den 1970er Jahren [228–232] auch als Spektrometer eingesetzt. In dem hier verwendeten Spektrometer (PHOIBOS 150, Specs, Berlin [233, 234]) ist ein Delayline-Detektor (DLD, Surface Concept, Mainz [235]) verbaut, der Ort und Zeitpunkt der Elektronendetektion auf dem Detektor misst. Beide Komponenten werden nachfolgend im Detail beschrieben.

Der hemisphärische Analysator

Der hemisphärische Analysator besteht aus zwei Teilen: Zum einen aus einem als Analysator wirkenden Halbkugelkondensator, der eine räumliche Trennung der Elektronen mit unterschiedlicher Energie bewirkt, zum anderen aus einem vorgeschalteten elektrostatischen Linsensystem. Dieses Linsensystem besteht aus 10 Elektroden, wovon die Erste konisch, die Restlichen zylindrisch geformt sind. Da die Potenziale der ersten und letzten Elektroden vorgegeben und die Linsen 4-7 zusammengeschaltet sind, bleiben fünf steuerbare Linsenspannungen. Diese werden von einer Specs-eigenen Software je nach Linsenmodus gesteuert. Als Linsenmodus existieren je drei Stufen für Winkel- und Flächenakzeptanz, die jeweils einen ganzen Parametersatz an Linsenspannungen, abhängig von den Parametern E_{kin} und E_{pass} beinhalten. Die Einstellung E_{kin} beschreibt dabei die kinetische Energie der Elektronen, welche mittig auf der Energieachse des Detektors abgebildet werden, während E_{pass} die Breite des detektierten Energiefensters angibt. Des Weiteren befindet sich im oberen Bereich der Linsen eine frei einstellbare Irisblende, mit deren Hilfe vor allem seitlich aus anderen Quellen einfallende Elektronen ausgeblendet werden. Am Übergang zwischen dem Linsensystem und dem hemisphärischen Analysator befindet sich ein

Satz auswählbarer Blenden, mit denen verschiedenen Schlitzbreiten oder Kreisradien gewählt werden können. Bei diesen Experimenten wurde teilweise ein spezieller, neu berechneter Linsenmodus genutzt. Dieser erlaubt es, den HA mit 20 mm (normal 40 mm) Abstand zwischen dem Eintritt des HA-Linsensystems und der Wechselwirkungszone zu nutzen. Durch den halbierten Abstand steigt die Winkelakzeptanz von $\pm 13^\circ$ auf ca. $\pm 30^\circ$ und es gelangen mehr Photoelektronen zum Detektor. Inzwischen existiert auch eine Version des Spektrometers, die von vornherein auf einen Winkelakzeptanzbereich von $\pm 30^\circ$ kommt [236], allerdings mit einer hierfür optimierten Transmission durch eine angepasste Elektronenoptik.

Nach dem Durchtritt der Elektronen durch die obere Blende befinden sich diese im eigentlichen hemisphärischen Analysator. Dieser wird durch zwei Halbkugeln mit $R_{out} = 187,5$ mm und $R_{in} = 112,5$ mm gebildet [237]. Der namensgebende Radius R_0 von 150 mm entspricht dabei genau der Mitte, auf der die Elektronen mit der bei E_{kin} eingestellten Energie eine Kreisbahn beschreiben.

$$R_0 = \frac{R_{in} + R_{out}}{2} = 150 \text{ mm}$$

Das elektrische Feld bei Radius $F(r)$ innerhalb der beiden Hemisphären ist durch die Potenziale der beiden Halbschalen V_{in} und V_{out} gegeben mit

$$F(r) = (V_{in} - V_{out}) \frac{R_{in} R_{out}}{R_{out} - R_{in}} \frac{1}{r^2}.$$

Elektronen, die nicht die kinetische Energie E_{kin} für den Durchflug mit $R = 150$ mm besitzen, werden in diesem radialen Feld je nach kinetischer Energie weiter nach innen bzw. außen abgelenkt und beschreiben dabei Ellipsenbahnen.

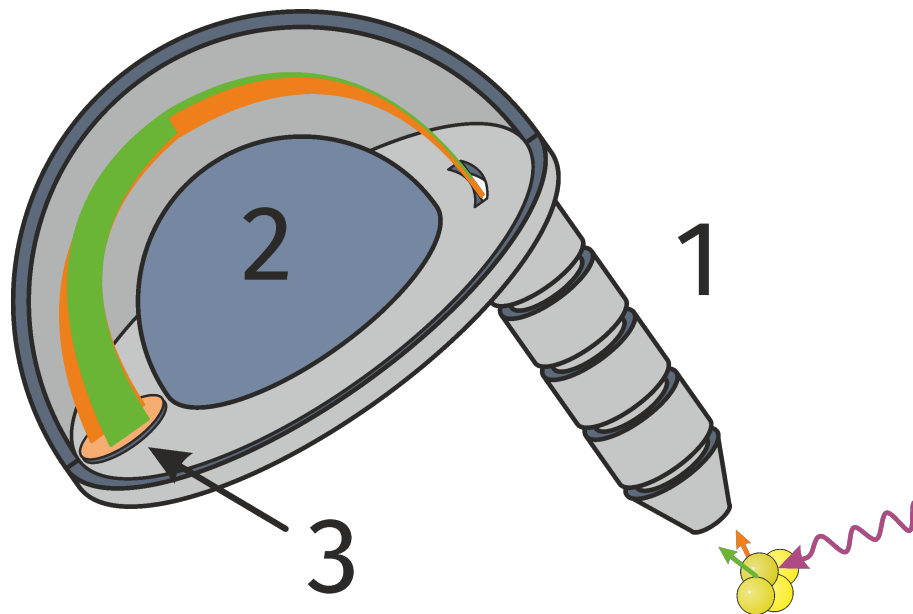


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau des hemisphärischen Analysators (HA) bestehend aus einer Fokussiereinheit (elektrostatische Linsen 1), dem eigentlichen hemisphärischen Analysator (Halbkugelkondensator 2) und Detektor 3. Die vom Cluster (gelb) emittierten Elektronen (grün und orange für verschiedene Winkel) gelangen durch das elektrostatische Linsensystem sowie eine Irisblende (in der Abb. nicht zu sehen) und einen Spalt oder eine Lochblende in den Kugelkondensator. Darin beschreiben die Elektronen Ellipsenbahnen zwischen den beiden Hemisphären (hier grün und orange für verschiedene Winkel mit je verschiedenen Energien dargestellt. Die Überschneidung in der Mitte ist real). Die Elektronen, die die am HA eingestellte nominelle kinetische Energie (E_{kin}) besitzen, beschreiben dabei eine Kreisbahn und treffen auf der gegenüberliegenden Seite der Halbkugel mittig den 2D-Detektor. Die Breite des auf dem Detektor abgebildeten Energiebereichs wird durch die Passenergie (E_{pass}) bestimmt. Durch die Halbkugelform ist gewährleistet, dass auch Elektronen mit einem Emissionswinkel von ($\pm 13^\circ$) räumlich getrennt abgebildet werden können.

Delayline-Detektor

Bei dem Delayline-Detektor (DLD) der Firma Surface Concept, handelt es sich um eine Kombination aus zwei MCPs (micro-channel plate [238]) mit 4 cm Durchmesser und zwei Delaylines (Laufzeitleitungen) wie in Abb. 3.5 schematisch dargestellt. Die MCPs dienen als Elektronenvervielfacher, sodass ein einzelnes Elektron einen Schauer an Elektronen auf der Rückseite der ersten Platte auslöst, welcher durch die dahinter geschaltete zweite Platte nochmals verstärkt wird (Chevron-Anordnung). Durch eine Kaptonfolie getrennt verlaufen dahinter zwei Delayline-Mäander, welche in zueinander senkrechter Ausrichtung auf eine Platine geätzt sind. Das Signal der Elektronen wird dabei kapazitiv übergeben, sodass die Delaylines auf Erdpotential betrieben werden können. Die Enden der beiden Delaylines sind jeweils einzeln mittels Vakuumdurchführungen nach außen geführt, wo sie direkt in einem geschirmten Kasten mit je einem Vorverstärker und einem CFD (constant fraction discriminator) enden. Danach ist das Signal so weit aufgearbeitet, dass es per Kabel an die Ausleseelektronik TDC (Time-to-Digital Converter) weitergegeben wird (Abb. 3.6). Dort wird die Laufzeitdifferenz der beiden Signale einer Delayline gemessen und mit Hilfe eines Mikroprozessors werden Ort und Zeit des Ursprungssignals errechnet [239–241] und an einen PC weitergeben. Bei der ersten der beiden Messkampagnen wurde eine spezielle Version des DLD Detektors genutzt, die pro Quadranten zwei Delaylines besaß, also insgesamt acht Delaylines. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der höheren Akzeptanz von gleichzeitig an verschiedenen Orten auftreffenden Elektronen. Nachteilig ist die nötige Feinabstimmung aller acht Vorverstärker und Diskriminatoren. Außerdem war die Auflösung hier geringer und es existierte zwischen den Quadranten ein kleiner Totbereich (< 1 mm).

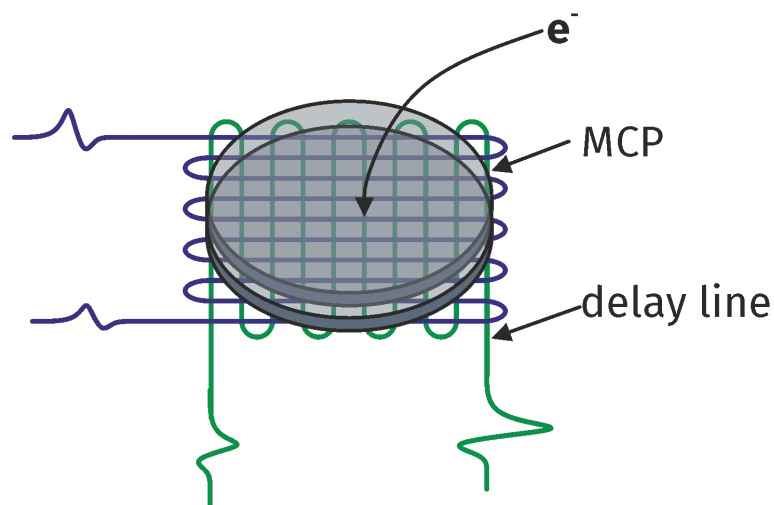


Abb. 3.5: Der DL-Detektor besteht aus zwei MCPs sowie zwei dahinter verlaufenden Delaylines. Ein auf die Vorderseite der Microchannelplates auftreffendes Elektron löst einen Elektronenschauer an deren Rückseite aus, wodurch eine Verstärkung des Signals erreicht wird. Die beiden DelayLines sind zwei dahinter in Mäandern verlaufende Leiterbahnen. Die Richtung der Schlaufen ist dabei um 90° gegeneinander verdreht. Der Elektronenschauer der MCPs löst in jeder der Leiterbahnen einen kurzen Spannungspuls aus, der von seinem Ursprung in beide Richtungen der Leiterbahnen läuft. Durch Messen der Laufzeitdifferenz zwischen den beiden Enden der Leiterbahnen sowie der absoluten Zeit lässt sich auf Ort und Zeit des Ursprungssignal schließen (Siehe auch Abb. 3.6 zur Signalauswertung).

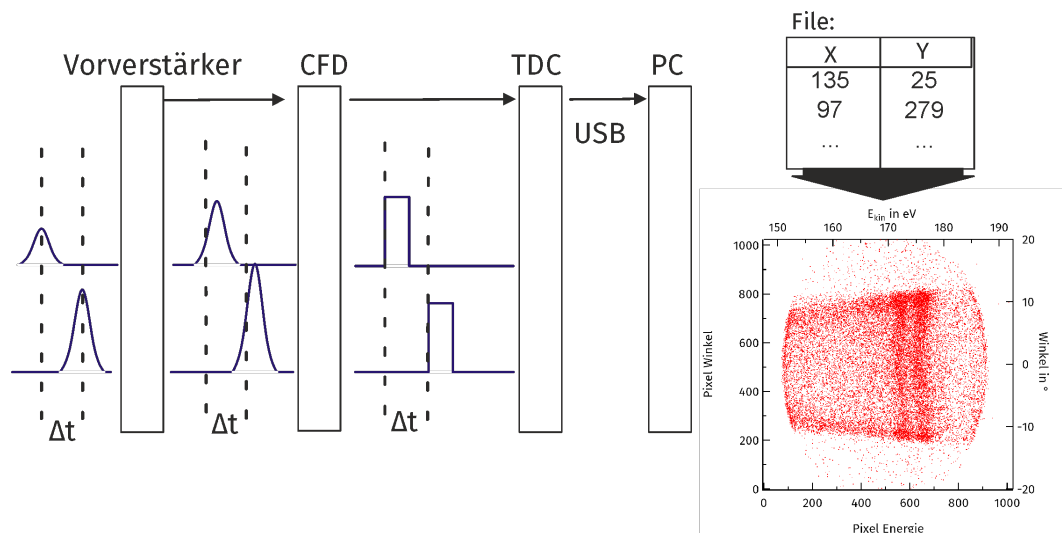


Abb. 3.6: Die vier Signale der zwei Delaylines (hier nur eine dargestellt) werden in einer ersten Einheit direkt am Detektor-Flansch aufbereitet. Dazu durchlaufen sie je einen Vorverstärker sowie ein CFD (constant fraction discriminator). Nach der Umwandlung in Rechtecksignale werden diese an die Auswertungseinheit weitergegeben. Hier findet durch ein TDC (Time-to-Digital Converter) die Messung der Laufzeitdifferenz statt und die Position der Elektrondetektion auf dem Detektor wird mithilfe eines Mikroprozessors berechnet. Diese Daten werden per USB als ASCII-Daten (x,y) an einen PC übertragen, wo eine geeignete Darstellung der Ereignisse stattfinden kann, z. B. mit ihren Nachweisort auf dem Detektor (unten rechts). Jeder rote Punkt entspricht einem detektierten Elektron. Links und rechts lassen die Rundungen die Dimension der Microchannelplates erkennen.

Erprobung und Nutzung des hemisphärischen Analysators

Der HA einschließlich der mitgelieferten Software ist ein kommerzielles Elektronenspektrometer, welches konzeptionell vor allem auf die PES an Festkörpern mit hohen Photonenenergien ausgerichtet ist. Meist wird hier an einer entsprechenden Röntgenanlage oder einem Synchrotron das gesamte Spektrum durch softwaregesteuertes langsames und kontinuierliches Durchfahren der Parameter E_{kin} und E_{pass} über den zu messenden Energiebereich an einer Probe gewonnen, bevor eventuell die nächste Probe eingebaut wird. Bei den hier beschriebenen Experimenten ist das nicht möglich, da jeder Laserpuls im Bunchtrain (Pulszug mit bis zu 300 Laserpulsen mit $1\ \mu\text{s}$ Abstand) eine andere Clustergröße im Molekularstrahl ionisiert. Die Messungen bestehen in diesem Experiment aus vielen Einzelmessungen an verschiedenen Clustergrößen, welche getrennt abgespeichert werden müssen. Durch die Möglichkeit des Detektors, neben dem Ort auch die Zeit auflösen zu können [239], wird die nötige Unterscheidung zwischen Photoelektronen aus den einzelnen Laserpulsen möglich. In der Specs-Software ist dies jedoch nicht vorgesehen. Daher musste eine Software der Firma SurfaceConcept genutzt werden, die in das eigene Softwaresystem eingebettet wurde. Zur Erprobung des experimentellen Aufbaus wurde daher vor den beiden Messkampagnen eine technische Strahlzeit am Synchrotron Doris am Hasylab/Desy in Hamburg durchgeführt. Hier wurde die Rumpfniveau-PES an Gasphasentargets von Edelgasen (Ar, Kr, Ne) sowie die Zeitauflösung des Detektors getestet. Abb. 3.7 zeigt die Möglichkeiten der Specs-eigenen Software: Sie ist hier nutzbar, da jeder Synchrotron-Bunch dasselbe Target (Kr) trifft. Die Software steuert dabei das langsame Durchfahren von E_{kin} und E_{pass} , sodass sich ein komplettes Spektrum ergibt. Zu sehen sind die Krypton-3d-Linien sowie diverse Augerlinien. In Abb. 3.8 ist eine Demonstration der Zeitauflösung des Detektorsystems gezeigt. Bei dieser Messung befanden sich fünf Elektronenbunche im Speicherring, deren Umlaufzeit $1\ \mu\text{s}$ betrug. In der Abbildung sieht man sowohl die räumliche Trennung der beiden Kr_{3d} -Linien als auch die zeitliche Trennung, sowohl der Linien, als auch der fünf Bunche im Speicherring (die unterschiedlich schnellen Photoelektronen brauchen auch unterschiedliche Zeiten um den HA zu durchfliegen). Damit sind die zeitlichen Auflösungsmöglichkeiten des Systems wesentlich besser als von uns benötigt. Für die Messungen am FLASH ist nur die Unterscheidung der einzelnen Laserpulse mit $1\ \mu\text{s}$ Abstand nötig. Da die Specs-Software nicht genutzt werden konnte, war auch eine eigene Kalibrierung der Energiefensterbreite bei verschiedenen Passenergien (E_{pass}) nötig. Dazu wurden mithilfe einer Elektronenquelle für verschiedene E_{pass} je eine Elektronenenergie mehrmals mit verschiedenen Parameter E_{kin} gemessen. Daraus ließ sich sowohl die Breite des durch E_{pass} definierten Energiefensters in eV als auch die Energie pro Pixel bestimmen. Als Software wurde schließlich eine Mischung aus Software der Firma Surface Concept, die den Detektor gebaut hat und selbst entwickelten Programmen genutzt.

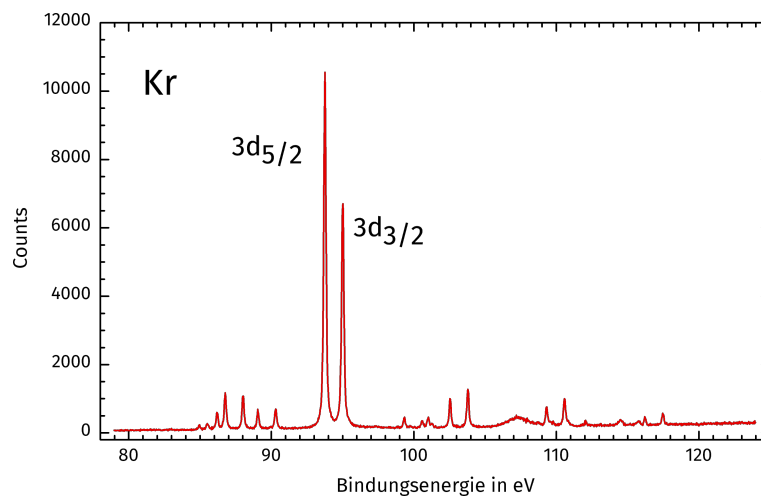


Abb. 3.7: Demonstration der Specs-Software am Beispiel von Krypton. Zur Aufnahme dieses PE-Spektrums der Kr_{3d} -Linien sowie diverser Augerlinien fährt die Software die Parameter E_{kin} und E_{pass} langsam durch und fügt selbstständig das PE-Spektrum zusammen. Aufgrund der begrenzten Detektorfläche und Auflösung ist es nicht möglich, das obere Spektrum mit einer festen Einstellung für E_{kin} und E_{pass} aufzunehmen.

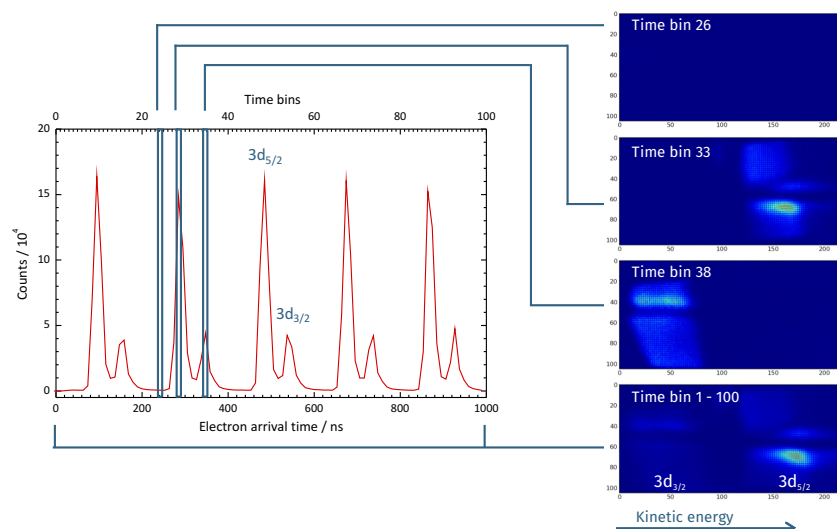


Abb. 3.8: Testmessung am Synchrotron Doris. Getriggert wurde hier auf den Umlauf eines Bunches im Speicherring. Wie in dem Zeitdiagramm (links) zu sehen ist, waren fünf Elektronenbunches im Speicherring, die zeitlich auch separiert werden konnten. Daneben konnte aber auch die Ankunftszeit der unterschiedlich schnellen $Kr\ 3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ Elektronen sowohl zeitlich (links) als auch räumlich (rechts) unterschieden werden.

3.1.4. DER VUV-FREIE-ELEKTRONEN-LASER FLASH

Zur Rumpfniveau-PES an freien kleinen Clustern braucht man entsprechende Photonenenergien (> 10 eV) und -intensitäten ($> 10^{15}$ Photonen pro Puls), die bisher nur ein Freie-Elektronen Laser (FEL) bereit stellt. Aus diesen Grund wurden die hier beschriebenen Experimente am VUV-FEL (Vacuum-Ultraviolet Freie-Elektronen-Laser) FLASH (Freie-Elektronen-Laser in Hamburg) durchgeführt. Die grundsätzliche Arbeitsweise solcher Laser ist z. B. in [242–244] beschrieben. In diesem Abschnitt soll nur kurz auf die Funktionsweise des FLASH eingegangen werden.

Theoretisch beschrieben wurde ein solcher Laser von Madey 1971 [245] und um 1977 wurde das Konzept erstmals umgesetzt [246, 247]. Dabei wird innerhalb eines Synchrotrons ein Elektronenbunch durch einen Undulator geführt. Die im Undulator entstandene elektromagnetische Strahlung wird dabei zwischen zwei Resonatorspiegeln reflektiert während der Elektronenbunch das System wieder verlässt. Durch, zum Lichtfeld zwischen den Resonatorspiegeln phasenrichtiges, Einkoppeln weiterer Elektronenbunche bzw. desselben Bunches (nach einem Umlauf im Synchrotron) setzt eine Wechselwirkung der Elektronen mit dem Lichtfeld ein. Dabei wirkt das elektromagnetische Feld auf die einzelnen Elektronen im Bunch und beschleunigt oder bremst diese. Das führt dazu, dass sich innerhalb des Bunches und entlang ihrer Flugrichtung die Elektronen in einer Substruktur anordnen (mikro-bunching), sodass sie im Undulator nur noch kohärent zum existierenden elektromagnetischen Feld Licht emittieren [248, 249]. Die Folge ist eine konstruktive Interferenz, was wiederum die Lichtintensität zwischen den Resonatorspiegeln erhöht. Dieser sich selbst verstärkende Prozess führt zur Laserverstärkung an einem FEL.

Aufgrund des Fehlens von Materialien für entsprechenden Resonatorspiegel im VUV-Bereich [242] kann das System für VUV-FELs so nicht funktionieren. Hier wird eine Bauform genutzt, die in einem Lichtdurchlauf die nötige Lichtverstärkung generiert. Dazu werden mehrer Undulatoren hintereinander verbaut, so dass einzelne Elektronenbunche lange genug geradeaus durch die Undulatoren fliegen um die Lichtverstärkung zu erzeugen. Da die Elektronenbunche nahe der Lichtgeschwindigkeit fliegen, wirkt hier die emittierte Strahlung der hinteren Elektronen auf die vorderen im Bunch. So kommt es auch hier zu Mikrobunching und Laserverstärkung. Die Wellenlänge lässt sich in diesem System durch die Undulator-Feldstärke (Abstand der beiden Magnetreihen) und die Elektronengeschwindigkeit steuern. Die Laserverstärkung entsteht dabei aus dem Rauschen der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Bunch und kann nicht durch Verstellen der Resonatorspiegel beeinflusst werden. Dieser Prozess wird als Self-Amplified Spontaneous Emission (SASE) [250–253] bezeichnet und stellt sehr hohe Anforderung an die Energieverteilung im Elektronenbunch. Der VUV-FEL zeichnet sich durch die um fünf bis zehn Größenordnungen höhere Brillanz gegenüber modernen Synchrotrons aus (Die Brillanz B entspricht der Anzahl N der Photonen pro Zeit t , Fläche A , Raumwinkel $\Delta\Omega$ innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs) [193]. Dabei sind vor allem die Anzahl der Photonen im Puls (10^{28} Photonen/(s · mm² · mrad² · 0.1% Bandbreite) und die Pulsdauer (30-300 fs) für den ho-

hen Wert verantwortlich. Mit diesen Voraussetzungen wird auch die Photoelektronenspektroskopie an ultradünnen Targets, wie es Cluster im Molekularstrahl sind, möglich [178, 194, 225, 226]. Da der FLASH am DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) ein Vorreiter in Hinsicht auf den VUV-FEL ist, wurden viele technische Details hier erstmalig umgesetzt und erprobt. Historisch ist der VUV-FEL FLASH aus einem geplanten Teilchenphysikexperiment hervorgegangen (TESLA). Für die Elektronenbeschleunigung wurden hier erstmals in großem Maßstab supraleitende Kavitäten genutzt [254]. Auch die oben beschriebene Laserverstärkung aus dem Rauschen heraus wurde hier zum ersten Mal praktisch umgesetzt [252, 253].

Wie beschrieben stellt das SASE-Prinzip hohe Anforderungen an die Qualität der Elektronenbunche. Kleine Änderungen in den Startbedingungen der Elektronen können durch den sich selbst verstärkenden Prozess zu verschiedenen Ergebnissen führen. Im täglich Betrieb des FLASH zeigt sich das vor allem darin, dass die ersten Bunche eines Bunchtrains meist besonders intensiv sind, während danach die Intensität abnimmt und eine Wellenlängendrift einsetzt. Diese ist recht systematisch und lässt sich vermessen. Bedingt durch das SASE-Prinzip, also die Entstehung der Laserverstärkung aus der zufälligen Verteilung der Elektronen im Elektronenbunch, können einzelne FLASH-Pulse immer von der vorgegebenen Wellenlänge abweichen. Angestrebt ist eine spektrale Pulsbreite von 1% der Photonenenergie [255, 256]. Im normalen Betrieb des FLASH beträgt die spektrale Pulsbreite allerdings eher 1-2% (bei einer Photonenenergie von 260 eV also ca. 5 eV). Die erreichbare Auflösung ist darauf begrenzt. Durch die Nutzung des FLASHs gab es erstmals die Möglichkeit, an freien kleinen Metallclustern direkte Rumpfniveau-PES zu betreiben.

3.2. MESSMETHODE UND AUSWERTUNG

3.2.1. DATENAUFNAHME

Wie bereits am Anfang des Kapitels erläutert, besteht das Experiment aus zwei Spektrometern, wobei sich der Fokuspunkt des Cluster-Massenspektrometers im Wechselwirkungspunkt des PES-Lasers und im Quellpunkt des Photoelektronen-Spektrometers befindet. Hier kreuzen sich der Clusterstrahl und der FLASH-Laserstrahl und es kommt zur Photoionisation einzelner Cluster. Der Nachweis der Clusterionen erfolgt mit einem Channeltron-Detektor, der ca. 15 cm hinter der Wechselwirkungszone montiert ist. Mit diesem werden sowohl die Cluster, als auch das Streulicht der FLASH-Bunche detektiert. In Abbildung 3.9 ist zu sehen, wie das Cluster-Massenspektrum (5-6 μ s breite Signale) im Zeitbereich von 250 bis 500 μ s von Photonensignalen des Bunchtrains überlagert wird. Die Repetitionsrate des FLASHs betrug 10 Hz, der Abstand zwischen den einzelnen Pulsen des Bunchtrains lag bei knapp 1 μ s. Durch zeitliche Verschiebung der Clustererzeugung und Separation gegenüber dem FLASH können verschiedene Bereiche des Clustermassenspektrums mit dem FLASH-Bunchtrain

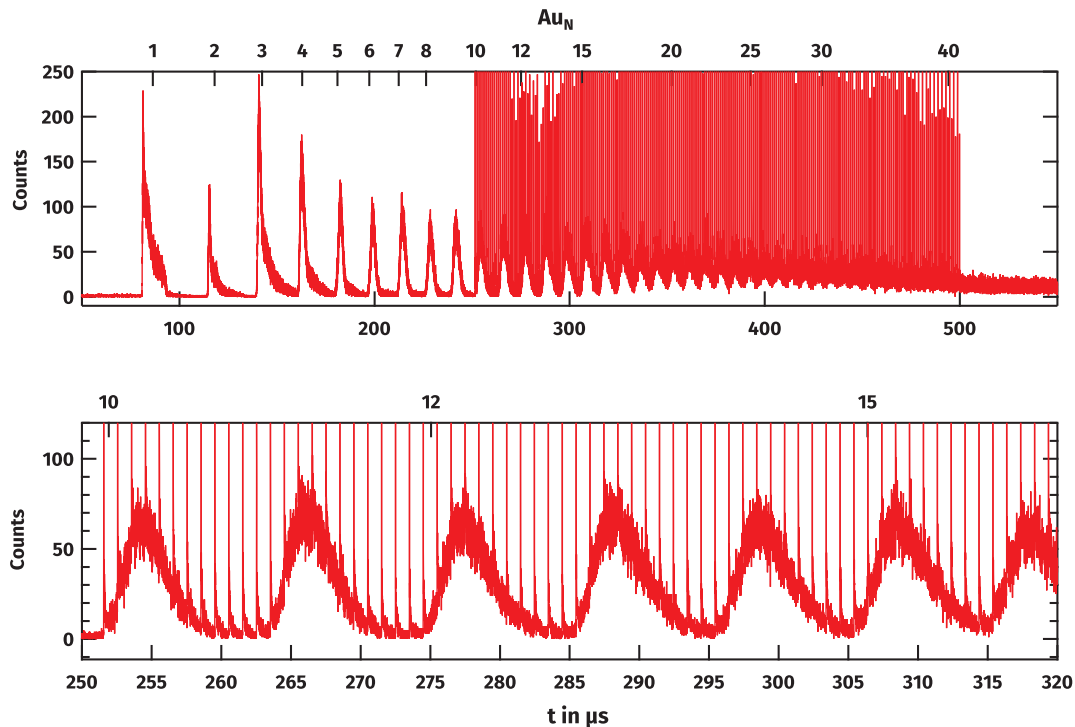


Abb. 3.9: Nachweis der Clusterionen hinter der Wechselwirkungszone. Im oberen Bild sieht man sowohl das Clusterspektrum (breite Peaks) von Au_1^- bis Au_{40}^- , als auch den FEL-Bunchtrain (ab. ca. $t = 250 \mu s$). Im unteren Bild sieht man einen Ausschnitt der oberen Aufnahme von $t = 250 \mu s$ bis $t = 320 \mu s$. Es ist zu erkennen, dass die verschiedenen FLASH-Pulse (mit je $1 \mu s$ Abstand) unterschiedliche oder auch gar keine Cluster treffen. Durch Veränderung der Trigger lässt sich das Clustermassen-Spektrum gegenüber dem FLASH verschieben, sodass in verschiedenen Messungen jeweils verschieden große Cluster spektroskopiert werden konnten.

überlagert und somit untersucht werden. Im unteren Teil der Abbildung 3.9 sieht man die vielen kurzen regelmäßigen Peaks des FLASH-Streulichts sowie die breiten Peaks der verschiedenen Clustermassen. In dem hier genutzten Regime trifft nicht jeder FLASH-Puls einen Cluster, aber es werden alle Cluster von einem der FLASH-Pulse getroffen. Wichtig ist dabei, dass die auf dem Detektor nachgewiesenen Photoelektronen dabei einem bestimmten FLASH-Bunch zuzuordnen sind, was durch die Möglichkeiten des Detektors zur Zeitauflösung realisiert wurde. Dazu wurden zwei Trigger genutzt. Zum einen jener, der den Start der Messung für den Bunchtrain gab, zum anderen ein Trigger, der als Bunchzähler diente. Die für das Experiment entwickelte Messsoftware (Surface Concept) wurde so gestaltet, dass für jeden Bunchtrain eine Datei erzeugt wird, in der jeweils die x- und y-Position der Elektronendetektion, eine Zeit sowie die zugehörige Bunchnummer innerhalb des Bunchtrains gespeichert wird (Listing 3.1). Bei 15 der FLASH-Pulse wurde ein Elektron detektiert, was einer typischen

Zählrate im Experiment entspricht. Das zeigt, dass eine erhebliche Zahl an Laserpulsen nötig ist, um für die einzelnen Clustergößen ein aussagekräftiges PE-Spektrum zu gewinnen. Eine Messung bestand üblicherweise aus 10.000 FLASH-Bunchtrains (10 Hz ca. 17 min). Aus diesen Daten wurde während der Messung ein Spektrum für jeden Bunch gewonnen, sodass eine erste Kontrolle und Optimierung des Messsignals möglich war.

```
New exposure at: Wed May 18 23:15:44 2011
```

```
ticks: 591354320377368
500 608 17776 3
481 599 17868 43
499 573 17832 66
81 551 17356 69
338 372 17552 78
469 558 17859 84
452 651 17843 90
111 315 17352 91
604 571 19123 99
473 541 17858 111
551 499 17926 145
185 609 17534 180
443 720 17741 181
531 739 17992 192
701 316 18289 241
```

Listing 3.1: Datei mit den Messdaten eines Bunchtrains. Neben dem Dateikopf enthalten die Datendateien jeweils vier Spalten mit der x- und y- Position der Elektrendetektion, eine interne Zeitangabe sowie in der letzten Spalte die Bunch- bzw. Puls-Nummer. Anhand der Bunchnummer und der Massenspektren (Abb. 3.9) wird das detektierte Photoelektron einer bestimmten Clustermasse zugeordnet.

Für die weitergehende Auswertung der Daten ist das Speichern der einzelnen Bunchtrains in separaten Dateien allerdings nicht vorteilhaft. Hier fallen dann 10.000 Dateien à ca. 1 kByte pro Messung an, die zum Auslesen auch nur eines PE-Spektrums alle einmal geöffnet werden müssten. Daher wurden die Daten nach Abschluss der Messung (in der Regel 10.000 Bunchtrains) mithilfe eines Pythonscripts [257] in einer Datei zusammengefasst, in der alle Ereignisse für alle Bunche hintereinander aufgeführt sind. Für diese Dateien wiederum wurde in Igor Pro [258] ein Script geschrieben, dass die Daten einliest und für jeden Bunch das Detektorbild bzw. das PE-Spektrum bereitstellt (Abb. 3.10). Da das Signal nur schwach ausgeprägt war, wurde auf die Winkelinformation verzichtet und über alle gemessenen Winkel integriert, sodass ein Spektrum wie in Abb. 3.10 unten entsteht, wobei links das Spektrum über

alle 250 FLASH-Pulse gezeigt ist, rechts hingegen für nur einen Bunch aus je 10.000 Bunchtrains. In der linken Darstellung sind die beiden Au_{4f} -Linien bereits deutlich sichtbar, rechts hingegen nicht. Die Messungen mit 10.000 Schuss mussten daher für die einzelnen Clustergrößen mehrfach durchgeführt werden.

Der Umstand, dass so viele Laserpulse nötig sind, macht die Herausforderung des Experimentes deutlich. Der Wirkungsquerschnitt für das Au_{4f} -Niveau liegt bei der verwendeten Wellenlänge bei 4,7 Mbarn, was ca. 95 % [85] des gesamt Wirkungsquerschnitts entspricht. Besser vorstellbar ist die Halbwertsbreite von Licht (bzw. Röntgenstrahlung), die für Gold ($\lambda = 4,8$ nm) bei ca. 23 nm [259] liegt. Bei einer Folie dieser Stärke würde also die Hälfte der Photonen mit dem Material wechselwirken. Die Clusterdurchmesser, mit denen wir es hier zu tun haben liegen allerdings bei $D < 5$ nm.

Trägt man die einzelnen PE-Spektren der einzelnen Bunche wie in Abb. 3.10 unten rechts hintereinander in einem farbigen 2D-Plott auf (Abb. 3.11), lassen sich die beiden Au_{4f} -Linien bis ca. Bunchpuls 150 verfolgen. Für die dahinterliegenden Bunche war die Intensität der FLASH-Pulse zu gering. Das zeigt auch das Histogramm (Abb. 3.12), in dem für jeden Bunch die Anzahl der Ereignisse aufgetragen ist. Der Verlauf entspricht dabei dem Intensitätsverlauf des FLASH-Bunchtrains.

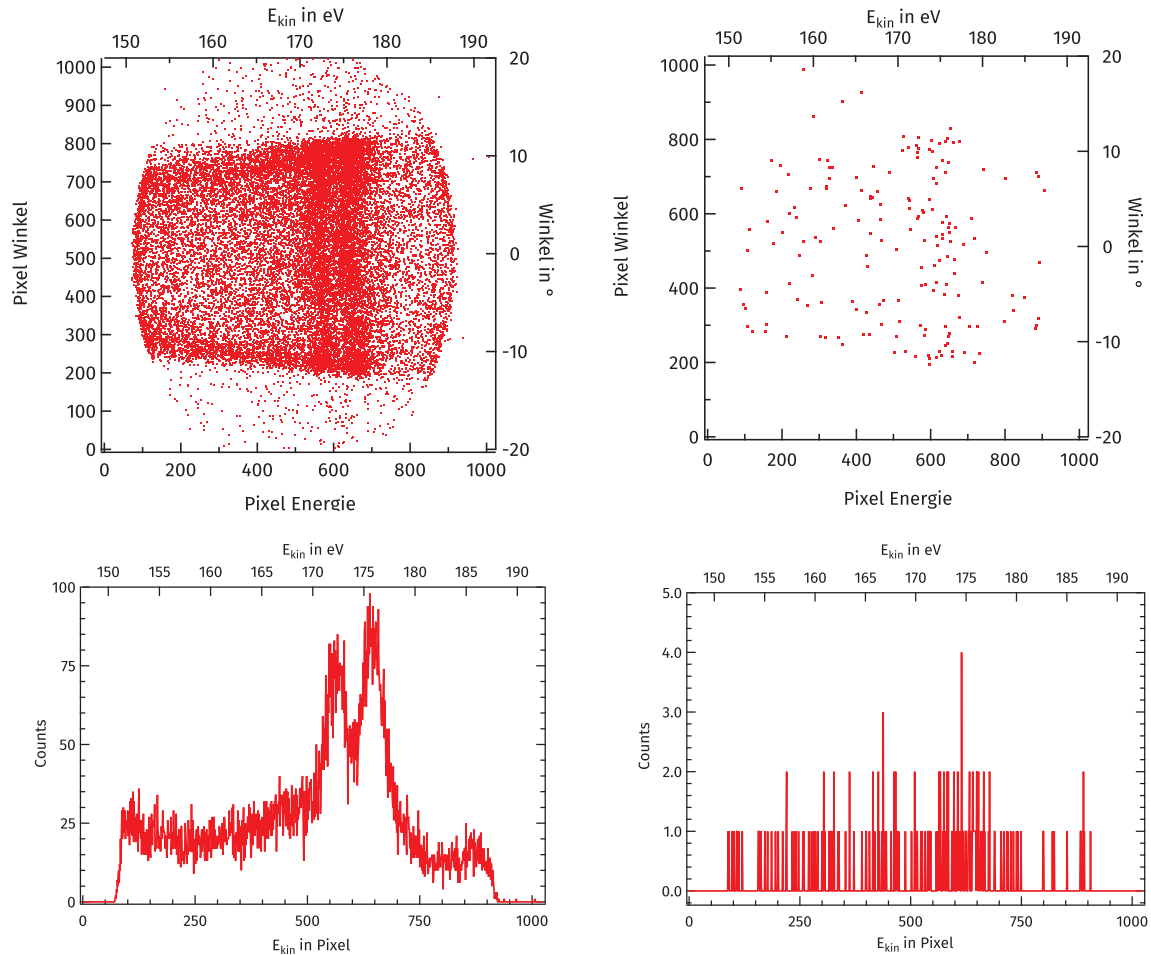


Abb. 3.10: Oben: Detektorbilder der Photoelektronen aus den Cluster $\text{Au}_{100-150}^-$ akkumuliert über 10.000 FLASH-Bunchtrains. Darunter jeweils die PE-Spektren, die sich als Summe über alle gemessenen Winkel ergeben. Links jeweils die Summe über alle 250 Bunche des Bunchtrains, rechts hingegen die des Bunch 88 (aber 10.000 Bunchtrains), eines der „Besseren“ (Abb. 3.12). Die beiden Au_{4f} -Niveaus lassen sich links jeweils gut erkennen. Das rechte Spektrum zeigt hingegen, dass die Daten aus 10.000 Bunchtrains eines einzelnen Bunches oft nicht ausreichen, um die Au_{4f} -Linien klar zu erkennen. Daher wurden auch mehrfach dieselben Clustergrößen mit je 10.000 Bunchtrains aufgenommen.

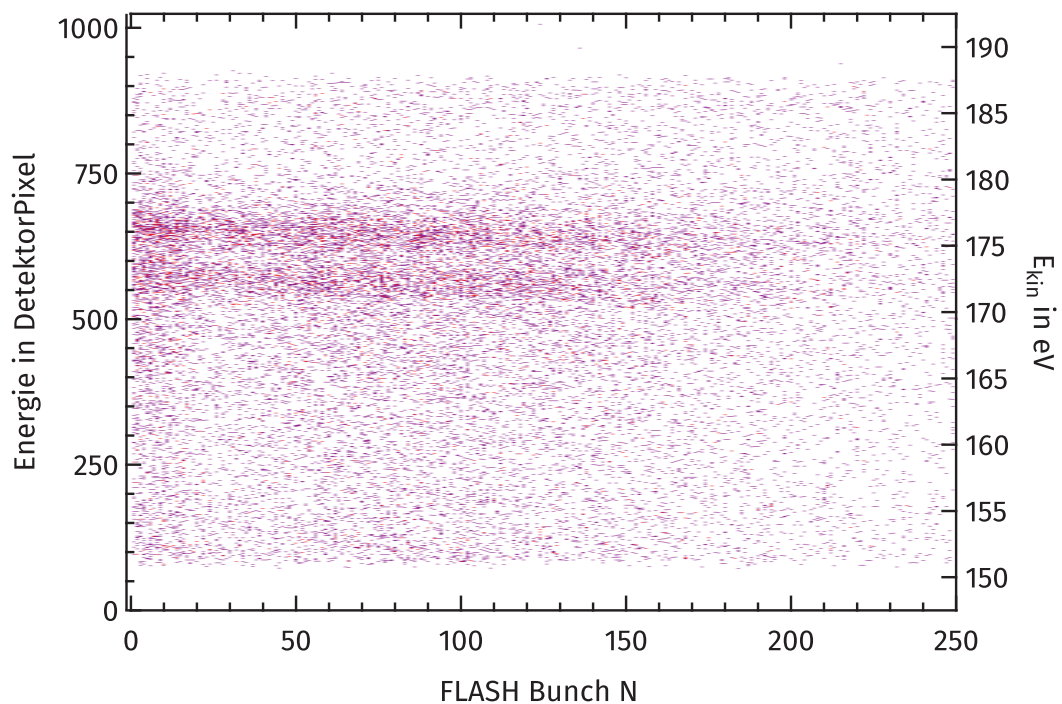


Abb. 3.11: Zur Weiterverarbeitung der Daten wurden die PE-Spektren der einzelnen Bunche wie in Abb. 3.10 rechts unten zu sehen als 2D-Plot über den Bunchtrain dargestellt. Dabei sind bis ca. Bunch 150 die Au_{4f} -Niveaus zu sehen. In den hinteren Bunchen hatte der FLASH weniger Intensität, weshalb hier die Au_{4f} -Niveaus nicht sichtbar werden.

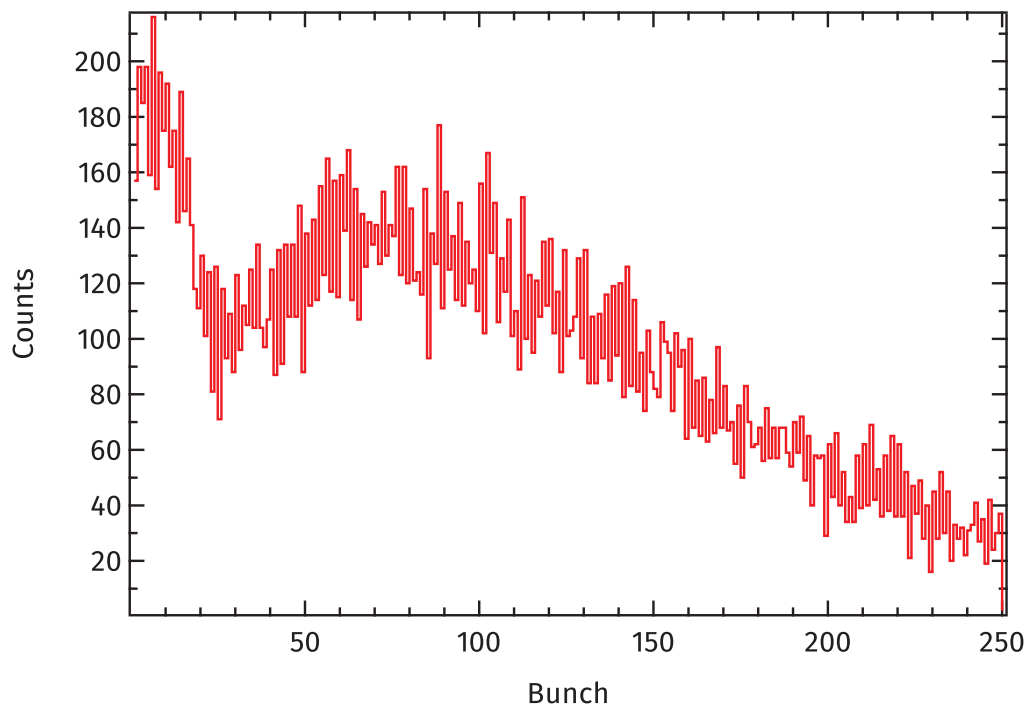


Abb. 3.12: In diesem Histogramm ist die Anzahl der detektierten Photoelektronen über alle 250 Bunche aus 10.000 Bunchtrains dargestellt. Der Verlauf des Histogramms zeigt den Intensitätsverlauf des FLASH über den Bunchtrain. Prinzipiell ist der Intensitätsverlauf zwar noch mit der Clusterverteilung gefaltet, aber diese waren alle ähnlich intensiv.

3.2.2. WELLENLÄNGENDRIFT DES FLASH

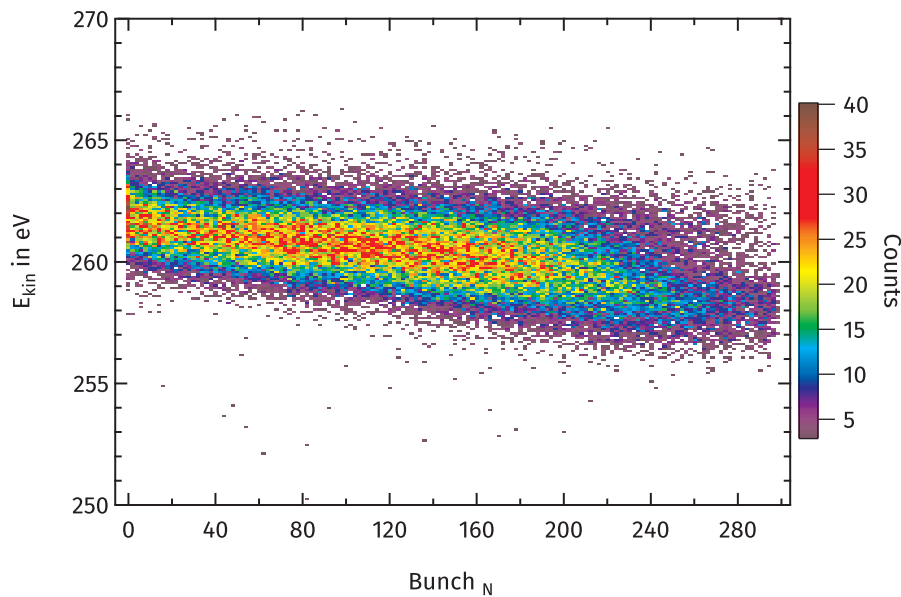


Abb. 3.13: PE-Spektren des Ne_{2s} -Niveaus über 300 Pulse des Bunchtrains. Zu sehen ist, wie sich die E_{kin} der Elektronen über den Bunchtrain aufgrund der Wellenlängendrift ändert. Auch in der Intensität sind Schwankungen sichtbar. Im letzten Drittel der Pulse zeigt sich eine starke Abnahme.

In Abschnitt 3.1.4 wurde bereits kurz auf die Funktionsweise von Freie-Elektronen-Laser und des FLASH eingegangen. Hier soll nun die Verschiebung der Wellenlänge bzw. der Photonenenergie über den Bunchtrain beschrieben werden. Dies ist ein Vorgang, mit dem wir nicht in solchem Maße gerechnet hatten. Abb. 3.13 zeigt die PE-Spektren des Neon-2s-Niveaus über alle Bunche des Bunchtrains bei ca. 3000 gemessenen Bunchtrains. Deutlich ist die Verschiebung des Ne_{2s} -Niveaus zu sehen. Diese beruht nicht auf Aufladungseffekten oder Ähnlichem, sondern auf der Drift der Photonenenergie über den Bunchtrain. Abbildung 3.14 zeigt diese Wellenlängendrift exemplarisch für mehrere FLASH-Schichten an verschiedenen Tagen. Diese Drift ist immer vorhanden und unterliegt einer zeitlichen Veränderung. Bei stabil laufendem FLASH kann sie über Stunden konstant sein, muss sie aber nicht. Für die PE-Spektroskopie ist diese Wellenlängendrift problematisch, da sich die Photonenenergie direkt in den Messerwerten umsetzt und die Wellenlängendrift energetisch in der gleichen Größenordnung (einige wenige eV) wie die zu erwartenden Effekte liegt. Die Nutzung des FLASH im Single-Bunchmodus, in dem er stabiler läuft, war aufgrund der nötigen Akkumulationszeiten für die hier beschriebenen Messungen keine Option. Die Nutzung vorhandener Online-Wellenlängenspektrometer hätte die Akkumulationszeiten ebenfalls erheblich verlängert, da dieses Online-Wellenlängenspektrometer die Intensität des FLASH um 10-15% verringert. Die Eigenheit dieser Wellenlängendrift über den Bunchtrain ist bekannt und es werden Anstrengungen unternommen, sie zu un-

terbinden [260]. Eine angestrebte Maßnahme zum Umgang mit dem Problem ist die Nutzung eines Photonenspektrometers, dass hinter der Wechselwirkungszone arbeitet und jeden Puls charakterisiert (was auch geplant ist [261]). Während der Messkampagnen, die hier beschrieben werden, stand ein solches Spektrometer aber nicht zur Verfügung.

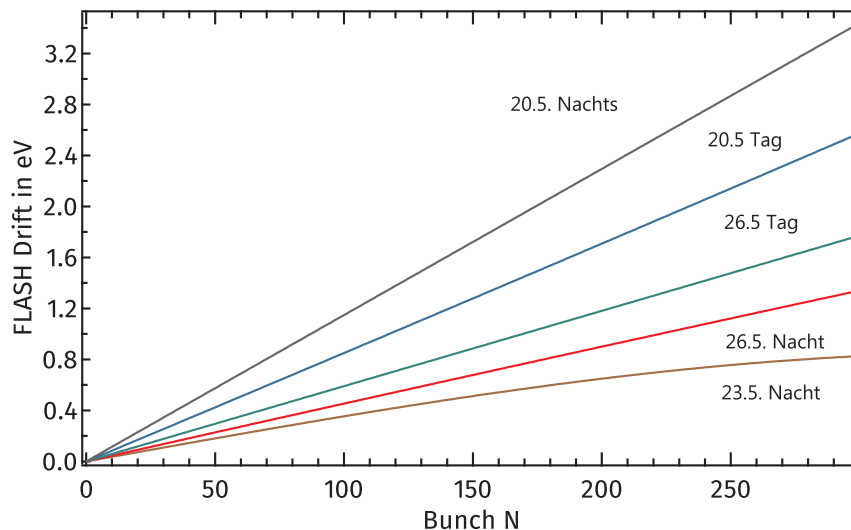


Abb. 3.14: Mit den PE-Spektren des Ne_{2s} -Niveaus wie es in Abb. 3.13 zu sehen ist lässt sich die Wellenlängendrift charakterisieren. Hier ist die Wellenlängendrift zu verschiedenen Zeiten einer Messkampagne gezeigt (jeweils bezogen auf den ersten Bunch). Zu sehen ist, dass die Drift teils signifikant unterschiedlich ausfällt.

Da entsprechende Photonenspektrometer nicht zur Verfügung standen, blieb nur die Möglichkeit, regelmäßig den hemisphärischen Analysator zur Vermessung der Wellenlängendrift heranzuziehen. Dazu wurde mithilfe einer Kanüle ein Molekularstrahl von Neon oder Krypton in die Messkammer eingelassen und damit z. B. an Hand des Ne_{2s} -Niveaus durch Photoelektronenspektroskopie die aktuelle Photonenenergie für jeden Bunch vermessen. Mithilfe dieser Methode konnte die Wellenlängendrift zumindest charakterisiert werden. Nachteilig war, dass dazu immer die eigentlichen Messungen unterbrochen werden mussten und wir letztendlich auch keine Garantie hatten, dass die Messung der Cluster bei der genau gleichen Wellenlängendrift stattfindet. Oft erwies sich die Drift aber über Stunden als stabil.

Zur Auswertung der Edelgasspektren wurde ein IgorPro-Script geschrieben (siehe Anhang A.4). Dieses verschiebt energetisch die einzelnen von einem Bunch erzeugten PE-Spektren gegeneinander, sodass die Summe über alle PE-Spektren eine möglichst schmale gaußsche Glockenkurve ergibt. Die dazu nötigen Verschiebungen der einzelnen PE-Spektren wurde mit einem Polynom 4. Grades angenähert, dass die Verschie-

bung beschreibt. Die anhand der Edelgas-PE-Spektren ermittelte Verschiebungsfunktion wurde dann auf die direkt davor bzw. danach gemessenen Clusterdaten angewandt. Das Ergebnis ist in der Abb. 3.15 für drei verschiedene Clustermessungen (je 10.000 Bunchtrains) und je drei Ne_{2s} gezeigt. Man sieht, dass die Überlappung zwischen den Messungen (also die letzten Bunche des ersten Bunchtrains mit den ersten Bunchen des zweiten Bunchtrains) trotzdem nicht perfekt ist. Das liegt daran, dass der FLASH zwischen den Ne_{2s} -Messungen driftete. Allerdings waren die Signale der letzten Bunche aufgrund ihrer mangelnden Intensität oft so schwach, dass dabei keine nutzbaren Daten gewonnen werden konnten. Stellt man alle gewonnenen PE-Spektren (mehr als die drei oben gezeigten) nach den hier beschriebenen Korrekturen (hier für Gold, Blei ähnlich) in dem schon gezeigten 2D-Plott dar, ergibt sich ein Diagramm wie in 3.16 gezeigt. Die Au_{4f} -Linien sind hier schon als zwei durchgehende Streifen erhöhter Intensität zu erkennen, ebenso ihre Verschiebung über der Clustergröße.

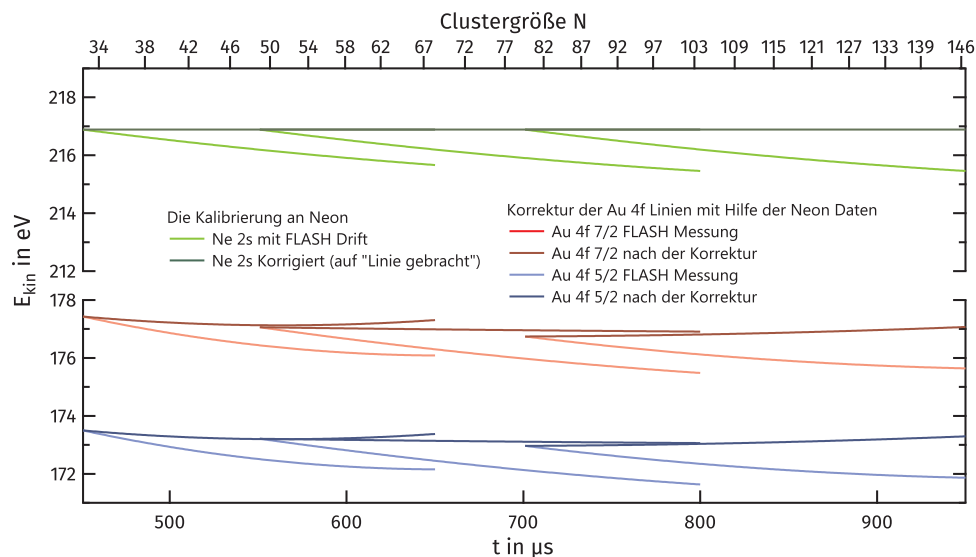


Abb. 3.15: Verlauf der unkorrigierten und der korrigierten PE-Spektren von Ne_{2s} und Au_{4f} (die korrigierten jeweils dunkler als die unkorrigierten). Die Zeitskala bezieht sich auf die Cluster-Flugzeit und ist somit auch ein Maß für die Clustergröße (obere x-Achse). Das ganze Experiment wurde zeitlich zum FLASH-Start-Trigger verschoben, sodass verschieden große Cluster getroffen wurden.

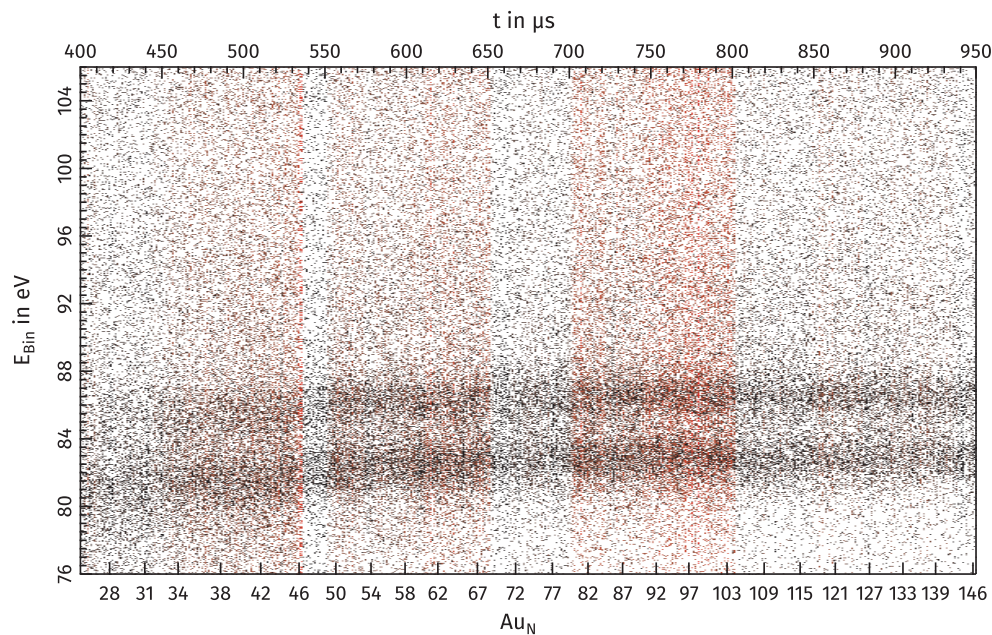


Abb. 3.16: Nach Durchführung der im Text beschriebenen Korrekturen an den gemessenen Daten ergibt sich ein ungebinntes Gesamtbild wie hier zu sehen. Die senkrechten breiten Streifen ergeben sich durch die Überlappung der Daten der verschiedenen Messungen. Die Au_{4f} -Linien sind als zwei durchgehende, leicht gekrümmte waagerechte Schatten zu erkennen, die sich bei kleinen Clustern ($< Au_{40}$) verlieren. Die Einzelnen Spektren, die aus diesem Bild gewonnen wurden sind in Anhang A.2 zu finden (bzw. die für Blei in A.1).

3.2.3. DETEKTORPROBLEMATIK

Eine zusätzliche Herausforderung bestand darin, dass erst während der Blei-Messkampagne ein Fehler im verwendeten Detektorsystem bemerkt wurde. Durch werkseitig nicht hinreichend aufeinander abgestimmte Diskriminatorschwellen kam es zu einer stark unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeit auf der Detektorfläche (vier Quadranten, je zwei Delayline, je zwei Enden entsprechen 16 Diskriminatoren die aufeinander abgestimmt sein müssen). Während der Messungen am FLASH zeigte sich dies in einzelnen Linien, die bei Veränderung von E_{kin} (der nominalen Nachweisenergie) sich nicht im abgebildeten Energiefenster bewegten, sondern trotz anderer Einstellungen des HA immer an der selben Stelle auftraten. Nach der Messzeit wurde der Fehler durch gleichmäßiges Ausleuchten der Detektorfläche quantifiziert (Abb. 3.17). Dadurch war es möglich, Teile der Detektorbilder zu korrigieren (die Korrekturen mussten immer an den 2D-Detektorbildern stattfinden durch unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Pixel). Im mittleren Bereich des Detektors waren die Unsicherheiten allerdings zu groß. Daher wurde dieser Bereich entfernt, so dass in den Blei-PE-Spektren immer ein Teil fehlt. Der Fehler wurde mittlerweile korrigiert und

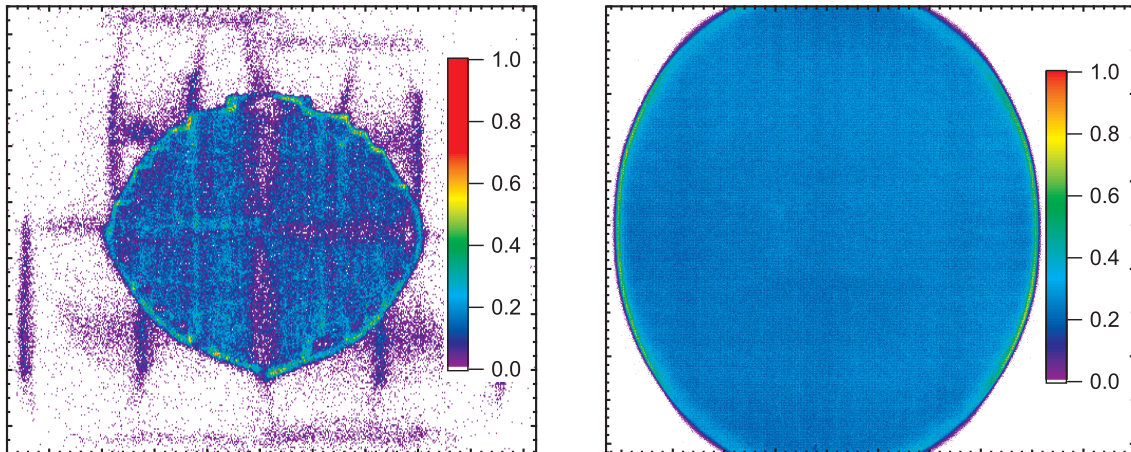


Abb. 3.17: Die Abbildungen zeigen links das Signal des vier Quadranten-Detektors der zur PES der Pb_{4f} -Niveaus genutzt wurde und rechts das Signal des Detektors, der bei den Messungen der Au_{4f} -Niveaus eingesetzt wurde, jeweils bei gleichmäßiger Ausleuchtung. Es ist gut sichtbar, dass es beim ersten Detektor zu großen Unterschieden in der Nachweiswahrscheinlichkeit kam - bis hin zum Elektronennachweis außerhalb der Detektorfläsche (der annähernde Kreis in der Mitte). Das Problem wurde erst nach der Messkampagne vollständig erkannt, weshalb die Bleispektren noch mit der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors gewichtet werden mussten.

ein anderer Detektor erworben. Dieser besitzt bei nur zwei Delaylines eine doppelt so großes Auflösungsvermögen (1024 statt 512 Pixel/4 cm).

4. SIMULATION DER SEKUNDÄLEKTRONENEMISSION

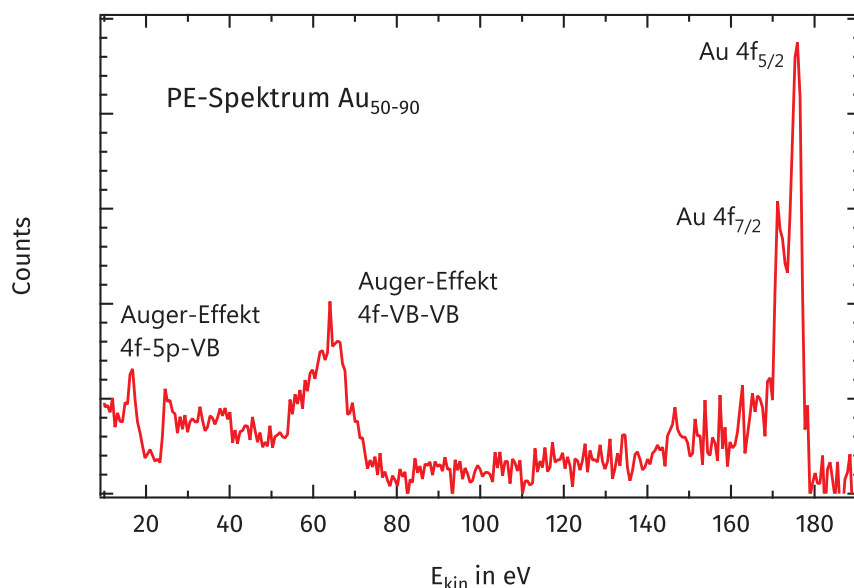


Abb. 4.1: PE-Spektrum von freien Goldcluster-Anionen Au_{50-90}^- , aufgenommen am FLASH. Neben den beiden Au_{4f} -Linien und Auger-Übergängen (4f-5p-VB) bzw. (4f-VB-VB) sind insbesondere links von den Au_{4f} -Linien viele niederenergetische Elektronen zu erkennen. Diese sind nicht auf Restgase oder ähnliches zurückzuführen, sondern stammen ebenfalls von den Clustern. Es handelt sich bei diesen Elektronen um Sekundärelektronen, wie sie auch von der PES am Festkörper bekannt sind. Zum besseren Verständnis der Emission und Verteilung dieser Sekundärelektronen aus Goldclustern dient die hier entwickelte Simulationsrechnung.

(Bei diesem Spektrum handelt es sich um die Differenz aus einem Spektrum mit und einem ohne Cluster. Die Photoelektronen des Restgases wurden hier also entfernt. Die direkt gemessenen Spektren sind im Anhang A.2 zu finden.)

In der Abb. 4.1 sieht man neben den Linien der 4f- und Auger-Elektronen eine Verteilung weiterer Elektronen, die sich sowohl auf der niederenergetischen Flanke der 4f-Elektronen befindet, als auch unterhalb der Augerlinien. Aus der Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS) an Festkörpern sind solche Sekundärelektronen bekannt. Sie bilden dort den Sekundärelektronenuntergrund (Abschnitt 2.2.2), der meistens mit geeigneten mathematischen Funktionen aus dem PE-Spektrum entfernt wird

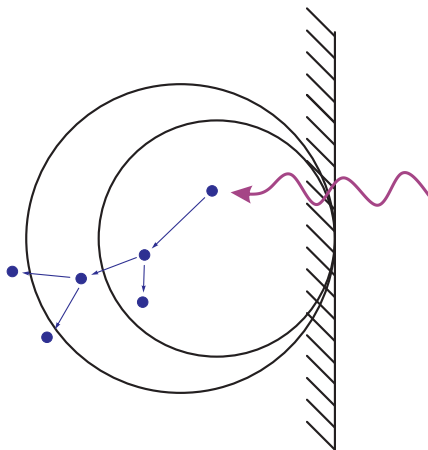


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Sekundärelektronenerzeugung in unterschiedlich großen Clustern (Kreise) und Festkörpern (schraffierte Ebene). Das Photon (violett) löst im Cluster/-Festkörper ein Rumpfelektron (blau) aus. Auf dessen Weg durch den Cluster, kommt es in der Folge zu e^-e^- Stößen, bei denen Sekundärelektronen angeregt werden, die ebenfalls weiterfliegen. Je nach Clustergröße können nun mehr oder weniger dieser Elektronen den Cluster verlassen.

(z. B. Shirley- oder Torgard-Untergrundreduktion). Der Anteil der Sekundärelektronen (SE) ist dort von der Photonenenergie, dem Material und der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen abhängig, bei sehr flachem Einfallswinkel sind weniger, bei steilem Winkel hingegen mehr SE [262] zu beobachten. Bei der PES an freien Atomen treten sie hingegen nicht auf (z. B. PE-Spektren bei [82]). Bei so kleinen Clustern, wie sie hier untersucht wurden, war daher die große Anzahl an Sekundärelektronen zunächst überraschend. Betrachtet man jedoch die mittlere inelastische freie Weglänge λ_{inel} der Elektronen im Festkörper die im Größenbereich von 1 nm liegt, so sind für Cluster größenabhängige Effekte zu erwarten.

4.1. GRUNDLAGEN FÜR DIE SIMULATIONSRECHNUNG

Um diese SE-Emission bei Metallclustern besser verstehen zu können, wurde eine Simulation des PE-Spektrums von Goldclustern entwickelt. Die Simulation nutzt die Monte-Carlo-Methode (MC) [263], wie sie für ähnliche Fragestellungen von Shimizu *et al.* [264–268], Dapor *et al.* [269–272] und einigen anderen [273–283] genutzt wurde. In fast allen diesen Arbeiten ging es jedoch um Elektronen mit wesentlich höherer kinetischer Energie (einige keV), wie sie in Elektronenmikroskopen und Röntgenanlagen vorkommen. Für langsame Elektronen existieren weit weniger Arbeiten [268, 276] und für Cluster, insbesondere Metallcluster, ist keine derartige Simulation bekannt. In der entwickelten Simulation erfolgt die Berechnung des PE-Spektrums mit Hilfe des Drei-Stufen-Prozesses [57, 58, 88, 284, 285] der Photoionisation.

- Die erste Stufe beschreibt die Entstehung des Photoelektrons, d. h. die Herauslösung des Photoelektrons aus seinem Energieniveau im Atom.
- Die zweite Stufe behandelt den Weg des primären Photoelektrons durch den Festkörper/Cluster. Es kommt auf diesem Weg zu verschiedenen Stößen, von denen hier die unelastischen Elektron-Elektron-Stöße interessieren. Bei diesen Stößen verliert das ursprüngliche Photoelektron kinetische Energie und regt weitere Elektronen, sogenannte Sekundärelektronen (SE) an (nach der Energieabgabe bei einem solchen Stoß wird auch das Primärelektron zu einem Sekundärelektron). In Abbildung 4.2 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.
- Die dritte Stufe beschreibt den Prozess der Emission des Elektrons aus dem Festkörper/Cluster. Hier ist bei Clustern vor allem das sich ändernde IP in Abhängigkeit vom Clusterradius (Metallkugelmodell) und der Clusterladung zu beachten.

In Abbildung 4.3 ist ein simuliertes PE-Spektrum zu sehen. Zum besseren Verständnis der Simulation ist in Abb. 4.4 das Flussdiagramm der Simulation gezeigt, bevor auf die einzelnen Stufen gesondert eingegangen wird.

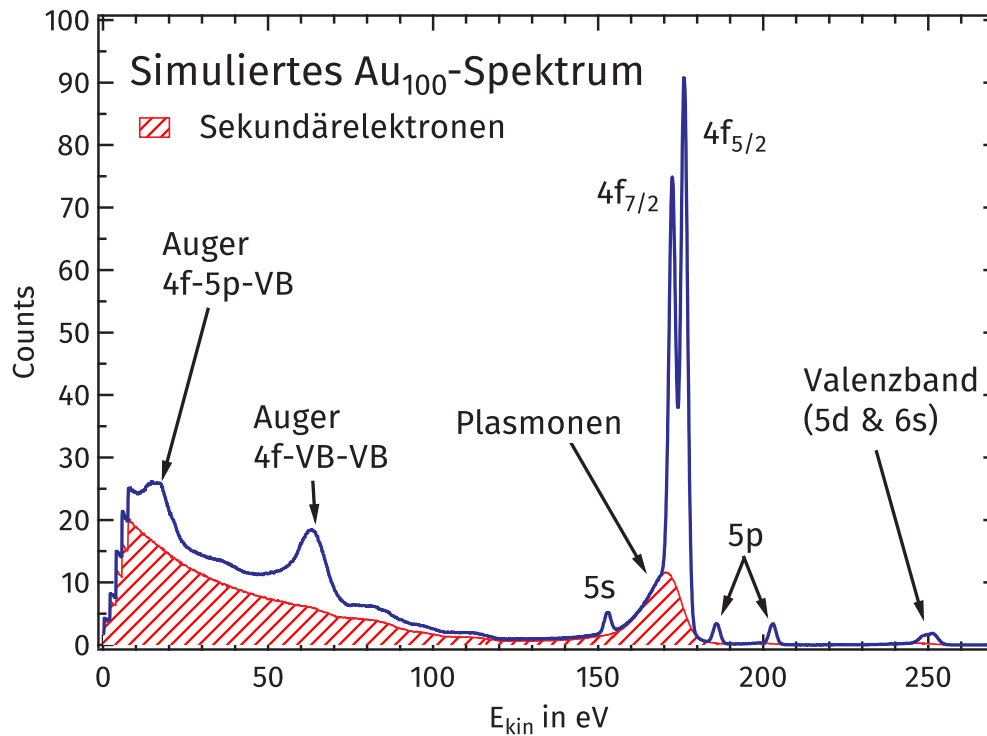


Abb. 4.3: In dem simulierten PE-Spektrum (blau) des Clusters Au₁₀₀ erkennt man die Linien der verschiedenen Elektronenniveaus (6s, 5d, 5p, 5s, 4f), deren Häufigkeit sich aus den berechneten Wirkungsquerschnitten ergibt [85]. Weiterhin ergeben sich zwei Augerlinien, die sich durch Auffüllen des 4f-Rumpflochs mit einem 5p- oder Valenzband-Elektron (VB) und der Abgabe eines weiteren Valenzelektrons bilden und auch im gemessenen PE-Spektrum zu sehen sind. Rot schraffiert ist der Anteil am Spektrum, der von Sekundärelektronen herrührt. In dieser Simulation sind das all jene Elektronen, die erst nach Energieverlust durch Plasmonenanregung oder inelastische Stöße den Cluster verlassen. Die große Breite der Augerlinien entsteht durch die Breite des Valenzbandes sowie die verschiedenen Ladungszustände (verschiedene IP), die der Cluster besitzen kann.

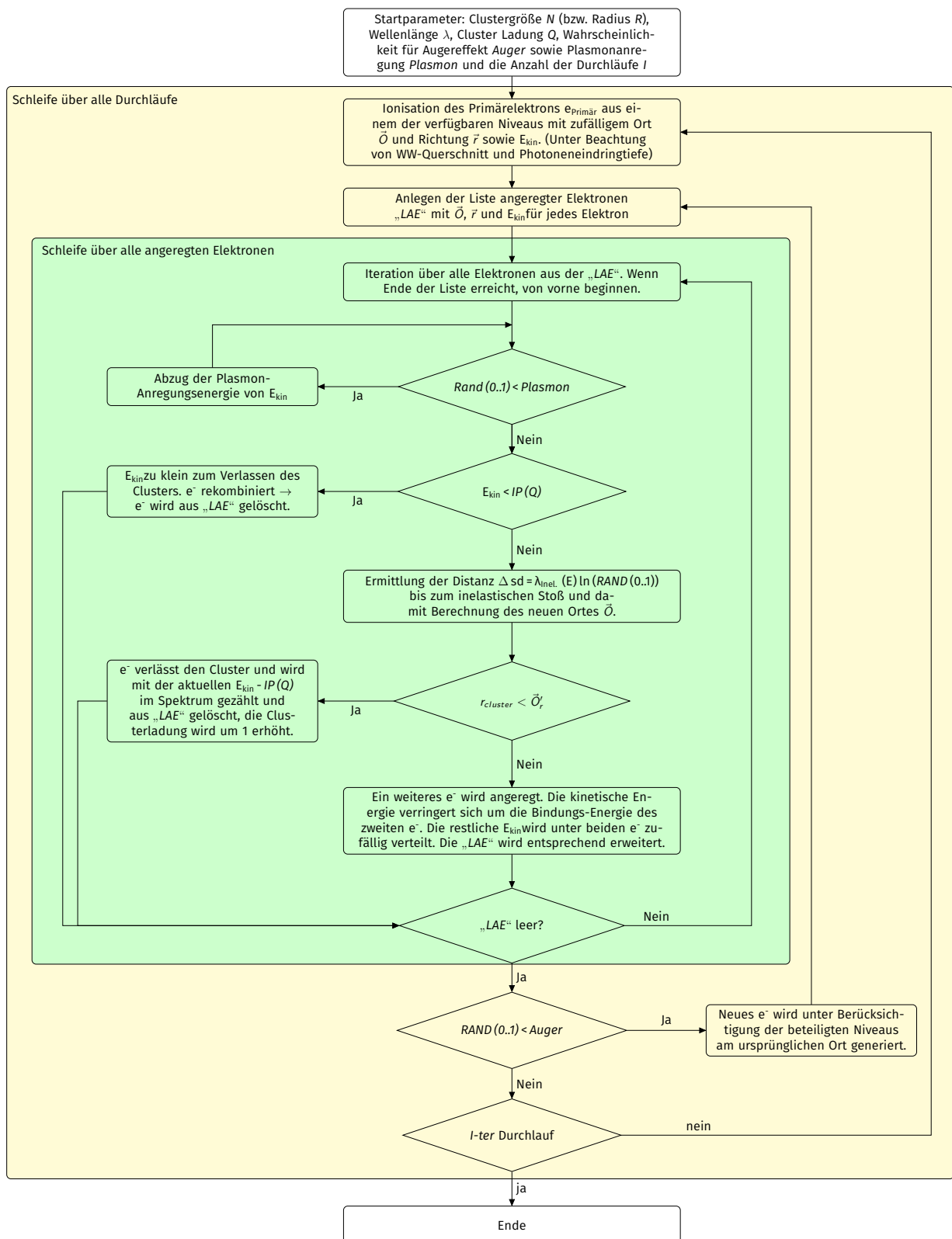


Abb. 4.4: Flussdiagramm der Simulationsrechnung wobei Rand (0..1) eine gleichverteilte Zufallszahl z zwischen 0 und 1 ist ($0 \leq z \leq 1$).

4.2. BESCHREIBUNG DER SIMULATION

4.2.1. DAS PRIMÄRE PHOTOELEKTRON (1. STUFE)

Die Simulationsrechnung startet mit der Ionisation des Primärelektrons. Dazu wird zunächst der Ort der Photoionisation im Cluster ermittelt. Dies geschieht, indem über der Stirnfläche des als rund angenommenen Cluster ein Ort zufällig ausgewählt wird. Danach wird die Eindringtiefe des Photons bestimmt. Diese wird mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt [286, 287], das eine Exponentialverteilung nach $I = I_0 e^{-\mu d}$ mit I der Intensität, d der Materialstärke und μ dem Absorptionskoeffizienten beschreibt. Für Gold beträgt der Absorptionskoeffizient bei $h\nu = 250$ eV ca. $\mu = 0,03 \text{ nm}^{-1}$ [259], was einer Halbwertstärke von ca. 23 nm entspricht. Unter Beachtung der gegebenen Exponentialverteilung wird mithilfe einer Zufallszahl eine Eindringtiefe ermittelt. Liegt der ermittelte Ort nicht im Cluster, beginnt die Prozedur von Neuem, bis ein Startpunkt im Cluster gefunden ist.

Bei den im Experiment vorkommenden Clustergrößen werden die Startpunkte gleichmäßig im Cluster verteilt sein. In der Simulation wurden allerdings auch große Cluster ($\varnothing \gg 23 \text{ nm}$) simuliert, bei denen dies nicht der Fall ist.

Nach der Ermittlung des Startpunktes, wird die kinetische Energie des Primärelektrons bestimmt. Dazu wird zunächst zufällig ein Elektronenniveau (4f, 5p, 5d, 5s) ausgewählt, wobei die von J.J. Yeh [85] berechneten Photoionisationsquerschnitte berücksichtigt werden. Bei $\lambda = 4,8 \text{ nm}$ sind es zu ca. 92% Elektronen aus dem 4f-Niveau. Die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich dann mit $E_{kin} = h\nu - E_{Bin}$. Die Flugrichtung des Elektrons wird ebenfalls zufällig gewählt. Die nicht isotrope Winkelverteilung bei der Elektronenemission, wie sie sich durch die Polarisierung der Photonen ergibt, wurde hier vernachlässigt. Bevor sich das Photoelektron auf den Weg durch den Cluster begibt, findet mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine Plasmon-Anregung statt. Diese Wahrscheinlichkeit ist einer der freien Parameter in dieser Simulation. Er wurde mit 0,4 angenommen, da dieser Wert das gemessene Spektrum am ehesten reproduziert (Abb. 4.5). Bei der Simulation wurden die Plasmonenergien des Festkörpers übernommen [288] und es können mehrere Plasmonverluste hintereinander eintreten, womit entsprechende Oberschwingungen abgebildet werden.

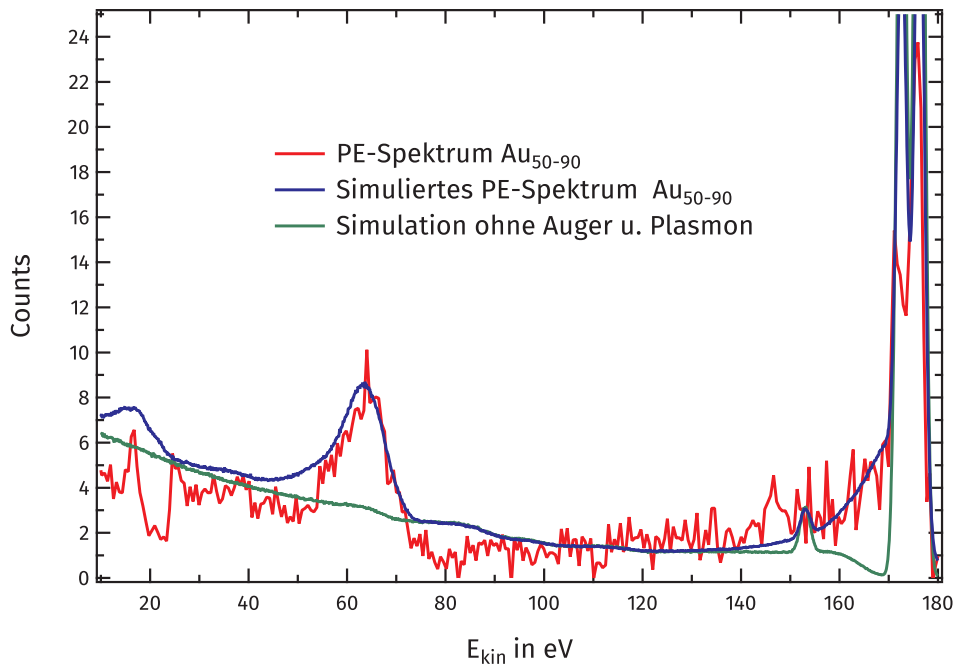


Abb. 4.5: Vergleich des am FLASH an Au₅₀₋₉₀ gemessenen Spektrums (rot) mit simulierten Spektren desselben Größenbereichs. Der Vergleich beider Simulations-Spektren führt zu einer klaren Identifikation von Augeranteilen sowie von einem plasmonbedingten Anstieg zu den 4f-Linien im gemessenen PE-Spektrum. Die Höhe der 4f-Linien kann aufgrund der unterschiedlichen Winkelakzeptanz in Simulation und Experiment nicht verglichen werden.

4.2.2. DER WEG DURCH DEN CLUSTER UND DIE EMISSION (STUFE 2 UND 3)

Zur Simulation der inelastischen Stöße der Elektronen und des daraus resultierenden Energieverlustes existiert ein Programmteil, in dem die einzelnen Schritte der verschiedenen angeregten Elektronen in einer Schleife abgehandelt werden. Diese Schleife iteriert über die Liste aller aktuell angeregten Elektronen „LAE“ (siehe Flussdiagramm Abb. 4.4 grüner Teil). In dieser Schleife wird als Erstes geprüft, ob die kinetische Energie des Elektrons ausreicht, den Cluster zu verlassen ($E_{kin} > IP_{Cluster}(Q)$). Ist dies nicht der Fall, kommt es zur Rekombination des Elektrons. Die dabei im Cluster verbleibende Energie wird für die Auswertung gespeichert, ein Zähler für die Rekombination erhöht und das Elektron aus der Liste „LAE“ entfernt.

Besitzt das Elektron hingegen genügend kinetische Energie, um den Cluster verlassen zu können, wird die Trajektorie des Elektrons weiter berechnet. Diese ergibt sich aus der Flugrichtung sowie der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_{inel} . (auch IMFP, inelastic mean free path). λ_{inel} ist dabei sowohl material- als auch energieabhängig. Der genaue Verlauf ist nach wie vor Gegenstand der Forschung [270, 273, 289–299], gerade auch im Zusammenhang mit MC-Simulationen (Abb. 4.6). In der Abbildung ist zu

sehen, dass die verschiedenen Berechnungen zur $\lambda_{\text{Inel.}}$ zwar alle einen ähnlichen Verlauf über die kinetische Energie haben, jedoch um ca. eine Größenordnung streuen. Die Auswirkung von leichten Verschiebungen der $\lambda_{\text{Inel.}}$ auf das simulierte Spektrum ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Man sieht, dass gerade der niederenergetische Teil des Spektrums empfindlich darauf reagiert. Letztendlich wurde eine mittlere $\lambda_{\text{Inel.}}$ genutzt, in Abb. 4.6 schwarz dargestellt. Dabei handelt es sich um die Rechnungen von Nguyen-Truong [298] addiert um den Wert 0,5 nm. Dies lieferte die größte Übereinstimmung mit dem gemessenen PE-Spektrum in Abb. 4.5. Genaue Rechnungen zur $\lambda_{\text{Inel.}}$ für einzelne Clustergrößen existieren nicht. Es ist aber davon auszugehen, dass aufgrund anderer Atomabstände, Gitterstruktur und noch nicht voll entwickeltem Valenzband die $\lambda_{\text{Inel.}}$ für kleine Cluster eine andere ist als für den Festkörper. Insofern wäre eine gründliche Untersuchung der Sekundärelektronenemission über einen weiten Clustergrößenbereich aufschlussreich.

Die Berechnung der zurückgelegten Wegstrecke Δs erfolgt wie z.B. in [268, 270] beschrieben. Da die Wegstrecken poissonverteilt sind, können sie mit $\Delta s = \lambda(E) \ln(z)$ berechnet werden. Wobei z eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist ($0 \leq z \leq 1$).

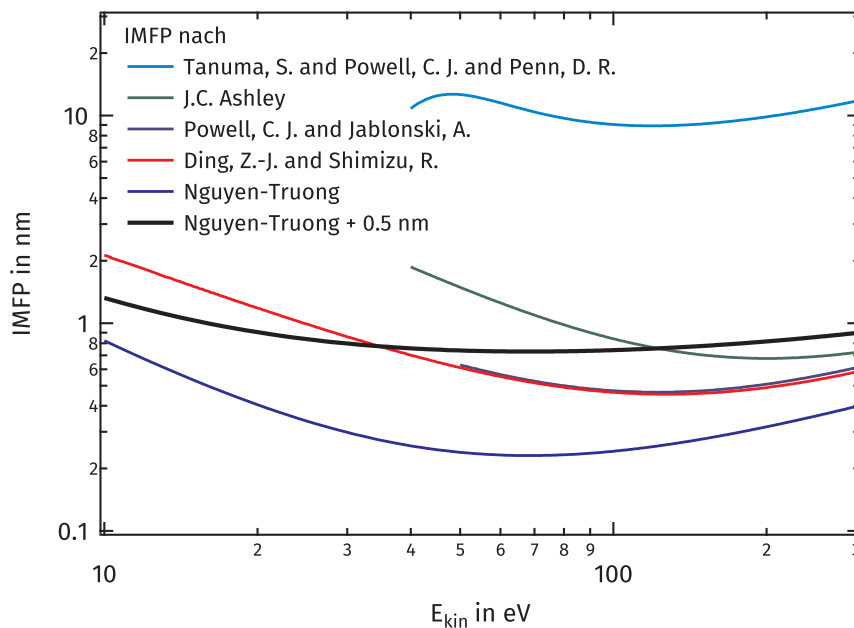


Abb. 4.6: Berechnungen zur inelastischen freien Weglänge ($\lambda_{\text{Inel.}}$, IMFP) von Elektronen in Gold, wie sie in der Literatur zu finden sind. Zu sehen ist, dass die berechneten $\lambda_{\text{Inel.}}$ zwar alle ein ähnliches Verhalten hinsichtlich ihres Verlaufes haben, aber um ca. eine Größenordnung streuen. Für die Simulation wurden die von Nguyen-Truong berechnete $\lambda_{\text{Inel.}}$ mit einem Offset von +0.5 nm genutzt, da diese das gemessene PE-Spektrum am besten reproduzierte.

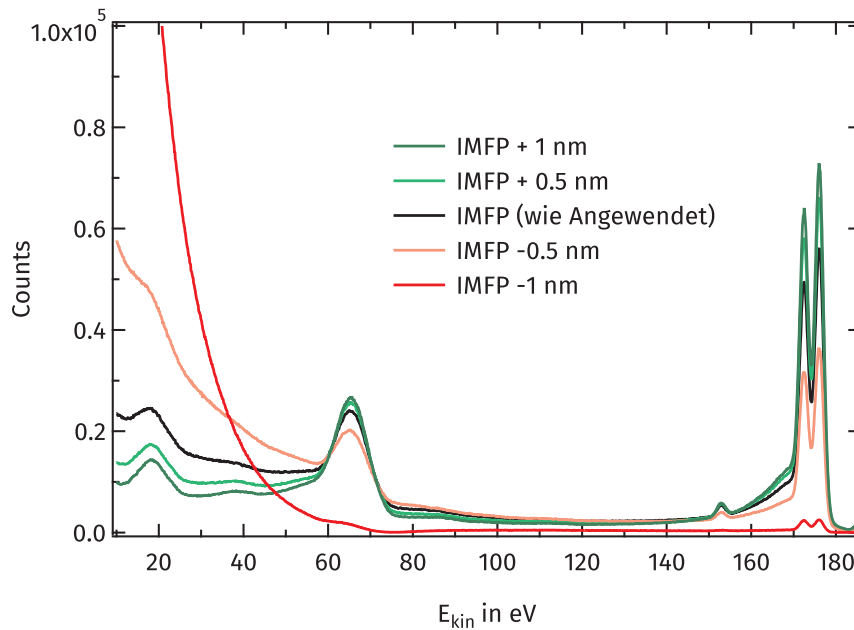


Abb. 4.7: Wie in der Abb. 4.6 dargestellt, streut die berechnete $\lambda_{\text{Inel.}}$ um ca. eine Größenordnung. Hier zu sehen ist die Auswirkung dieser Streuung auf das simulierte PE-Spektrum. Dazu wurde die in der Simulation benutzte $\lambda_{\text{Inel.}}$ mit dem Offset 1; 0,5; 0; -0,5 und -1 nm variiert. Zu sehen ist, dass mit abnehmender freier Weglänge mehr niederenergetische Sekundärelektronen generiert werden. Aufgrund der ähnlichen Größen von Clustern und freien Weglängen im nm-Bereich reagiert das Spektrum empfindlich auf Änderung der $\lambda_{\text{Inel.}}$. In allen fünf dargestellten Fällen wurden 10^6 mal ein 4f-Photoelektron ausgelöst. Die Änderung der 4f-Intensität resultiert daraus, dass bei geringeren freien Weglängen die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines direkten Photoelektrons sinkt. Dasselbe gilt auch für die Augerelektronen.

Nach der Berechnung des neuen Ortes wird geprüft, ob sich das Elektron nun außerhalb des Clusters befindet. Ist dies der Fall, wird die aktuelle Ionisierungsenergie (IP, Metallkugelmodell) von der Elektronenenergie abgezogen und das Elektron, bei entsprechendem Wert von E_{kin} , im Spektrum gezählt sowie aus der Liste „LAE“ entfernt (3. Stufe).

Befindet sich das Elektron hingegen weiterhin im Cluster, kommt es zu einem inelastischen Stoß mit einem zweiten Elektron, wobei je nach Elektronenniveau kinetische Energie benötigt wird. Die verbleibende kinetische Energie $E'_{\text{kin}} = E_{\text{kin}} - E_{\text{Bin}}$ wird per Zufallszahl z ($0 \leq z \leq 1$) mit $E' = Ez^{1/2}$ zwischen beiden Elektronen verteilt [268, 270] (Siehe auch Abb. 4.8). Der inelastische Stoß wird dabei wie ein klassischer Stoß zwischen zwei Kugeln behandelt [300]. Daraus ergeben sich die Richtungen, in die beide Elektronen weiterfliegen mit $E' = E \cos^2 \Theta$ und $E'' = E \sin^2 \Theta$ (Abb. 4.8) [269, 301]. Beide Elektronen werden mit ihren aktuellen Daten (Energie, Ort, Richtung) in der Liste „LAE“ geführt und nacheinander nach demselben Schema abgearbeitet, bis

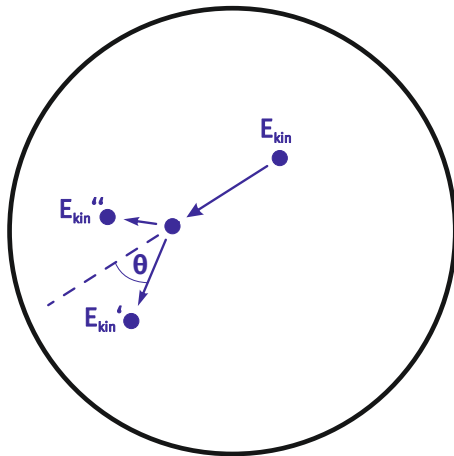


Abb. 4.8: Schematische Darstellung eines einzelnen inelastischen e^-e^- -Stoßes. Die kinetische Energie des ersten Elektrons vermindert sich dabei zum einen durch die Bindungsenergie des zweiten Elektrons ($E_{kin}^* = E_{kin} - E_{Bin}$), zum anderen wird die verbleibende Energie zwischen beiden Elektronen im Verhältnis $E'_{kin} = E_{kin}^* z^{1/2}$ und $E''_{kin} = E_{kin}^* - E'_{kin}$ aufgeteilt (z gleichverteilte Zufallszahl ($0 \leq z \leq 1$)). Die Winkel, unter denen die Elektronen weiterfliegen ergeben sich mit $E' = E \cos^2 \Theta$ und $E'' = E \sin^2 \Theta$. Der Stoß wird wie ein klassischer Stoß zwischen zwei Kugeln behandelt [269, 300, 301].

alle angeregten Elektronen entweder den Cluster verlassen haben oder aber die Energie dazu nicht mehr ausreicht.

Um das gemessene PE-Spektrum nachbilden zu können, ist die Behandlung des Augereffekts unumgänglich. Nach Abarbeitung der Liste „LAE“ wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit am ursprünglichen Ort des Primärelektrons ein Augerelektron ausgelöst. Bei der Wahrscheinlichkeit für diesen Augerprozess handelt es sich wie schon bei der Plasmonanregung um einen der freien Parameter in dieser Simulation. Dieser wurde auf 0,4 festgelegt, da dies am ehesten das gemessene Spektrum reproduziert (Abb. 4.5). Das beim Augerprozess frei werdende Elektron wird genau wie die Elektronen zuvor behandelt. Dieses Elektron kann also zu einer weiteren Sekundärelektronenkaskade führen.

4.3. ANSÄTZE ZUR WEITERENTWICKLUNG DER SIMULATION

Erheblichen Einfluss auf das Spektrum haben die Elektronenniveaus, die in die inelastischen Stöße involviert sind. In der Literatur sind für den hier betrachteten Energiebereich keine Daten zum Wechselwirkungsquerschnitt der verschiedenen erreichbaren Elektronenniveaus zu finden. Prinzipiell kann vermutet werden, dass Stöße im Bereich des Valenzbandes dominieren, da hier auch die meisten Elektronen zur Verfügung stehen. Allerdings zeigen verschiedene Proberechnungen mit unterschiedlichen Verteilungen der involvierten Elektronenniveaus, dass das gemessene PE-Spektrum nur dann annähernd wiedergegeben wird, wenn es auch zu Stößen mit Elektronen anderer Niveaus kommt. Die Simulation wurde nach einigen Tests (siehe Abb. 4.9) so gestaltet, dass eine Zufallszahl z zwischen 0 und 13 ($0 \leq z \leq 13$) bestimmt wird und

in 9 von 14 Fällen ein Stoß mit dem Valenzband erfolgt. In den anderen 5 Fällen erfolgt ein Stoß mit einem der tieferen Elektronenniveaus, falls dieses energetisch erreichbar ist. Als Kriterium für die bei den Stößen beteiligten Elektronenniveaus wurde vor allem die Form des Elektronenuntergrundes herangezogen. Andere Kriterien, wie das Verhältnis von Sekundärelektronen zu direkten 4f-Elektronen sind bei dieser Simulation nicht mit den Messungen zu vergleichen. Das rührt von den unterschiedlichen Winkelverteilungen her. Die 4f-Elektronen besitzen eine bestimmte Abstrahlcharakteristik, während die Sekundärelektronen in erster Näherung isotrop in alle Richtungen emittiert werden. Hier wäre eine entsprechende Erweiterung der Simulation sinnvoll. In der Simulation wurden verschiedene Annahmen wie Auger- und Plasmonrate, Wechselwirkungsverhältnisse der Elektronen mit den verschiedenen Elektronenniveaus und zur $\lambda_{\text{inel.}}$ gemacht. Die Annahmen zur Auger- und Plasmonrate wurden als freie Parameter in der Simulation berücksichtigt. Sie können im Simulationskopf leicht geändert werden und die Simulation wurde mit verschiedenen dieser Parameter getestet und mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Für beide hat sich ein Wert von 0,4 als der das gemessene PE-Spektrum am besten reproduzierender Wert herausgestellt. Diese beiden Parameter waren allerdings auch die unverfänglicheren Werte im Hinblick auf die Sekundärelektronenemission, da sie hier kaum Auswirkungen auf die Ergebnisse der Simulationsrechnungen haben.

Kritischer sind die Annahmen zur $\lambda_{\text{inel.}}$ und zum Wechselwirkungsquerschnitt der einzelnen Elektronen mit den verschiedenen Elektronenniveaus, besonders da beide Annahmen sich gegenseitig verstärken oder kompensieren können. Hier kann nur darauf verwiesen werden, dass die genutzte $\lambda_{\text{inel.}}$ mittig in der Schar der publizierten $\lambda_{\text{inel.}}$ liegt und die Annahmen für die Wechselwirkungsquerschnitte das gemessene Spektrum am besten wiedergeben. Perspektivisch sind durch den Vergleich umfangreicherer Simulationsrechnungen mit einer größeren Anzahl gemessener PE-Spektren, Annahmen für beide Größen möglich. Die experimentelle Untersuchung der Sekundärelektronen über einen größeren Clustergrößenbereich lässt zukünftig vielleicht sogar eine genauere Bestimmung der $\lambda_{\text{inel.}}$ für verschiedene Clustergrößen zu. Indirekt ließe das auch Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Clusters zu, da die $\lambda_{\text{inel.}}$ für Metalle und Nicht-Metalle sich deutlich unterscheidet.

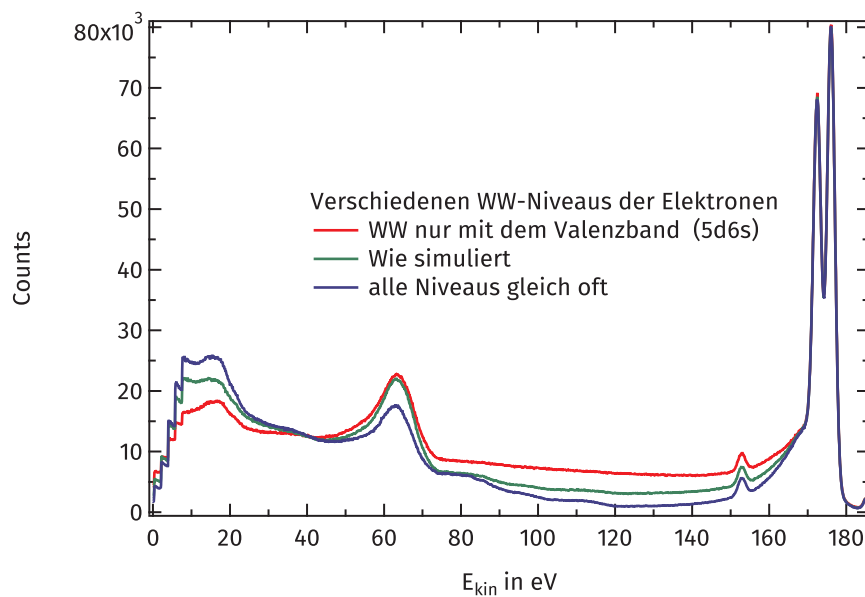


Abb. 4.9: Bei inelastischen Elektronenstößen können prinzipiell all die Elektronenniveaus beteiligt sein, die mit der kinetischen Energie des Primärelektrons erreichbar sind. In den meisten Fällen wird das Elektron allerdings mit den Valenzelektronen wechselwirken. In den hier dargestellten drei simulierten Spektren an Au_{100}^- sieht man die Auswirkungen der verschiedenen WW-Häufigkeiten auf das Spektrum. Wenn es nur zu Stößen mit Valenzelektronen kommt zeigt sich, dass simulierte PE-Spektrum (rot) zwischen E_{kin} 80 und 170 eV die höchste Intensität haben, bei unter 20 eV dagegen die geringste. Ist die Wechselwirkung mit allen erreichbaren Elektronenniveaus gleich wahrscheinlich, wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet (blau). In der Simulation wurde ein Modus gewählt in dem in 9 von 14 Fällen ein Stoß mit dem Valenzband erfolgt. Die anderen 5 Fälle sind jeweils einen der Rumpfniveaus (sofern energetisch erreichbar) zugeordnet.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in zwei Messkampagnen am FEL-FLASH in Hamburg durchgeführt. Vorrangig ging es dabei um die Bindungsenergien der 4f-Elektronen kleiner freier massenseparierter Blei- und Goldcluster. Ein zweiter Schwerpunkt lag auf der Sekundärelektronenemission, die auf der niederenergetischen Seite der 4f-Elektronen nachgewiesen wurde und zu deren Verständnis die im vorigen Abschnitt beschriebene Simulation entwickelt wurde.

5.1. SPEKTROSKOPIE DER 4F-ENERGIENIVEAUS VON BLEICLUSTERANIONEN

Die Auswertung wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben durchgeführt. Die Gesamtheit aller einzelnen Blei-PE-Spektren ist im Anhang A.1 gezeigt. Eine Auswahl ist in Abb. 5.1 zu sehen. An die PE-Spektren (rot, dreifach gebinnt) wurden jeweils die Summe zweier Doniach-Sunjić-Funktionen [130] angepasst, wobei der mittlere, fehlerhafte Bereich der PE-Spektren bei der Anpassung übergangen wurde (siehe Abschnitt 3.2.3). Da die $\text{Pb-4f}_{7/2}$ -Linie mit zunehmender Clustergröße in den nicht ausgewerteten Bereich schiebt, wurde während der Anpassungen für den Abstand der beiden Funktionsmaxima ein fester Wert von 4,8 eV angenommen. Dieser Abstand ΔE ist charakteristisch für die beiden Pb_{4f} -Linien [82, 302] sowohl im Atom als auch im Festkörper. Die Bleidaten wurden bereits in [303] veröffentlicht. Unterschiede zu den veröffentlichten Daten ergeben sich zum einen dadurch, dass hier die Daten wie gemessen dargestellt sind, d.h. auf das Vakuumniveau bezogen, zum anderen dadurch, dass hier eine andere Kurvenanpassung zur Energiebestimmung genutzt wurde. In Abb. 5.2 sind die gemessenen Bindungsenergien der beiden 4f-Linien sowie die Ergebnisse der $5d_{5/2}$ -Messungen [194] über den inversen Clusterradius dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der spektralen Breite des FLASH. Als rote Linien sind die theoretischen Werte nach dem Metallkugelmodell (2.1.3) eingezeichnet. Vergleicht man die hier gemessenen 4f-Elektronenniveaus mit den vorherigen Messungen der $\text{Pb } 5d_{5/2}$ -Niveaus (Abschnitt 2.3.3, [194]) wie in Abbildung 5.2 gezeigt, erkennt man ein unterschiedliches Verhalten der Elektronenniveaus für $N < 20$. Auffällig ist, dass die Bindungsenergie für kleinere Cluster deutliche vom Metallkugelmodell abweicht. Bei den hier durchgeführten Messungen der Pb_{4f} -Niveaus ist dies hingegen nur als Tendenz erkennbar. Die wesentlich breiteren Fehlerbalken haben ihre Ursache in der spektralen Breite

der FLASH-Pulse. Beim Design des FLASH wurde eine Breite von 1% der Photonenenergie [255, 256] angestrebt. Da bei unseren Messungen der Laser auf eine hohe Photonenzahl optimiert wurde, lag die spektrale Breite der Einzelpulse eher bei 2%. Die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Wellenlängendrift über den Bunchtrain ist hier schon berücksichtigt. Die Messungen der Pb_{5d} -Niveaus fanden bei $\lambda = 32,9 \text{ nm}$ statt, was ca. 0,8 eV spektraler Breite entspricht, während im Falle der Pb_{4f} Messungen $\lambda = 4,8 \text{ nm}$ genutzt wurde, mit einer entsprechenden spektralen Breite von ca. 5 eV (siehe auch Abschnitt 3.1.4).

Die verstärkte Abnahme der $5d_{5/2}$ -Bindungsenergie bei Bleiclustern $N < 20$ resultiert aus der sinkenden Anzahl delokalisierte Elektronen. Die Pb_{5d} -Elektronen sind als Rumpfniveau-Elektronen an den Atomen im Cluster lokalisiert. Wird ein Rumpfelektron durch Photoionisation entfernt, entsteht im Cluster ein einfach positives Atom, was Auswirkungen auf die umgebende elektronische Struktur hat. Delokalisierte Elektronen schirmen quasi instantan das Rumpfloch ab. Dieser Vorgang führt zu einer erhöhten Elektronendichte um das kationische Atom. Existieren genügend delokalisierte Elektronen und schirmen das Rumpfloch ab, wird dieses keinen Einfluss auf das Photoelektron haben und auch die Polarisierbarkeit des Clusters gegenüber dem sich entfernenden Photoelektron bleibt erhalten. Dieses Verhalten wird vom Metallkugelmodell beschrieben (Abschnitt 2.1.3). Im Falle einer ungenügenden Anzahl delokalisierte Elektronen muss dieses Bild versagen: Dann wird durch die verfügbaren Elektronen am ehesten die Abschirmung des Rumpflochs gewährleistet. Die Polarisierbarkeit des Clusters gegenüber dem Photoelektron ist dann jedoch nicht mehr vollständig gegeben [194]. Damit nimmt auch die retardierende Kraft der Spiegelladung ab, sodass das Photoelektron mit größerer kinetische Energie emittiert wird (Abb. 5.3). Gestützt wird diese Interpretation durch Rechnungen von Wang *et al.* [29] (Abschnitt 2.3.6). Diesen DFT-Rechnungen zufolge ist ab Pb_{19} eher eine metallähnliche Struktur anzunehmen. Die Cluster Pb_{14-18} zeigen hingegen eine geschichtete Struktur ähnlich der des Grafits, was auch eine Abnahme delokalisierte Elektronen nahe legt.

Schaut man sich hingegen die Messergebnisse der Pb_{4f} -Linien an, so stellt man fest, dass sich kaum Abweichungen vom Metallkugelmodell zeigen. Davon wäre aber nach obiger Begründung auszugehen, denn auch bei einem 4f-Rumpfloch zeigt ein Atom im Cluster eine positive Kernladung. Die Abschirmung sollte ähnlich ablaufen und die Polarisierbarkeit des Clusters ebenfalls abnehmen. Auch wenn es sich um Elektronen aus verschiedenen Schalen mit um eine Größenordnung höherer Bindungsenergie handelt, sollte die Verschiebung hinsichtlich des Metallkugelmodells dieselbe bleiben bzw. bei Versagen des Metallkugelmodells ähnlich abweichen. Der Effekt beruht nicht direkt auf der Lage der einzelnen Elektronen-Niveaus, sondern auf dem Fehlen der retardierenden Kraft der Spiegelladung des sich gegenüber dem Photoelektron polarisierenden Clusters. Eine mögliche Ursache wurde von Bahn *et al.* in [303] dargestellt:

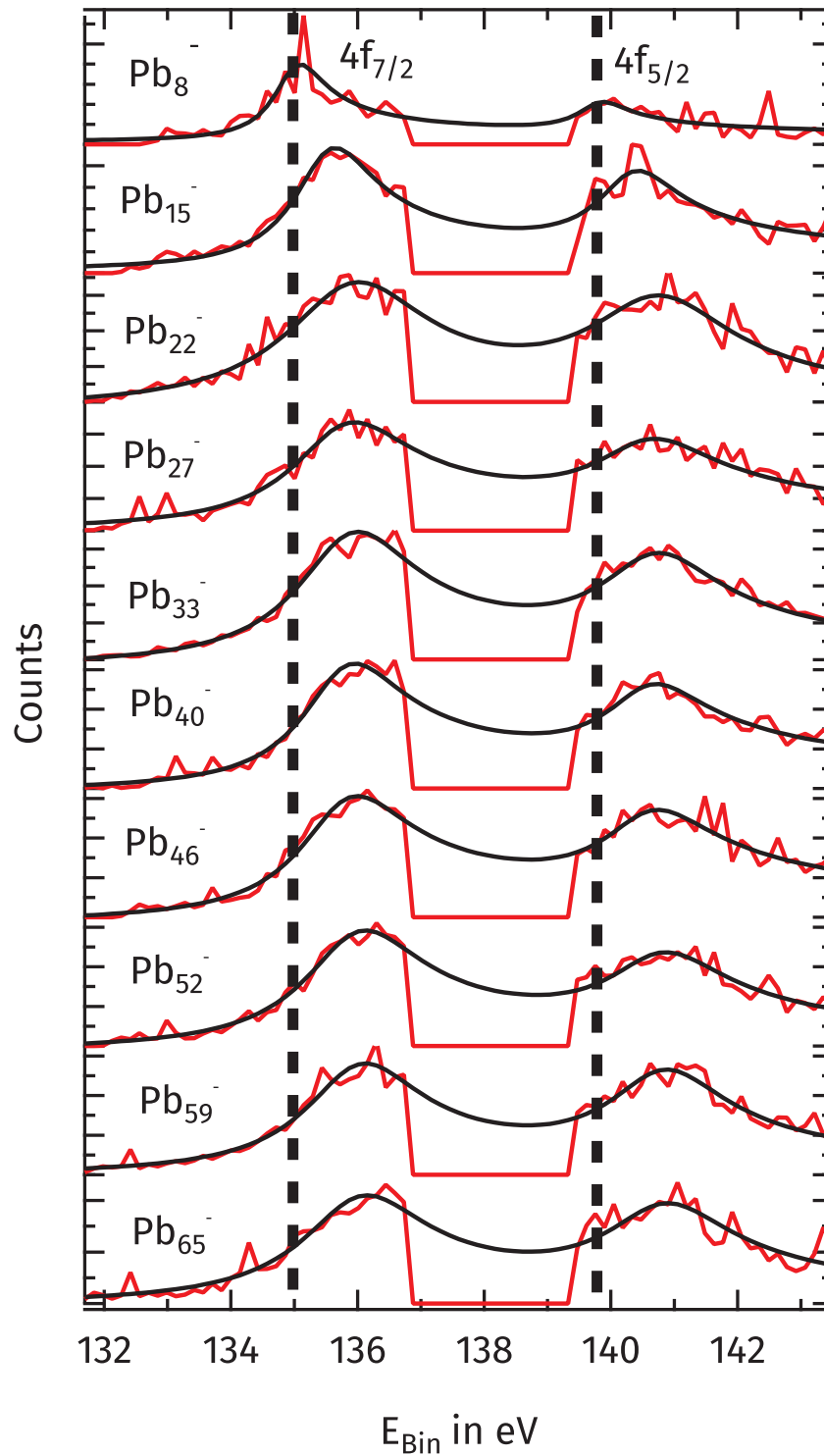


Abb. 5.1: PE-Spektren von Pb_{42} bis Pb_{65} . Die Daten sind dreifach gebinnt (rot) und jeweils durch die Summe zweier Doniach-Sunjic-Funktionen (schwarz) angepasst worden. Bei der Anpassung wurde der mittlere Bereich vernachlässigt. Die senkrechten Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebung der 4f-Bindungsenergien als Funktion der Clustergröße. Der mittlere Bereich der Spektren fehlt aufgrund der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Detektorproblematik.

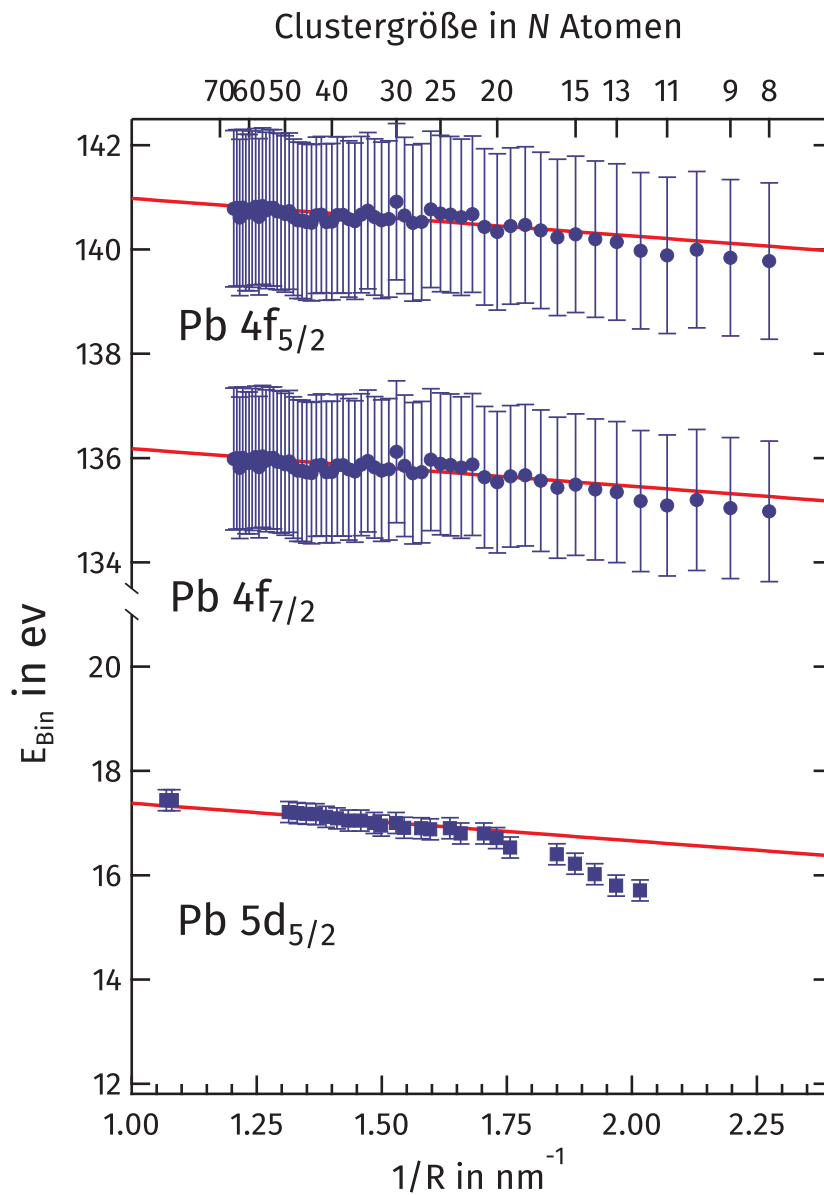


Abb. 5.2: Bindungsenergien der anionischen Blei-4f-Niveaus (Kreise) von Pb₈ bis Pb₆₅ sowie zum Vergleich das Blei-5d_{5/2}-Niveau (Quadrate) [194], aufgetragen über den inversen Clusterradius. Die rote Linie entspricht jeweils den sich aus dem Metallkugelmodell ergebenden Werten. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der spektralen Breite des FLASH (rund 2% der Photonenenergie $h\nu$). Für die Blei-4f-Niveaus ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Metallkugelmodell bis hin zu Pb₈. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen der 5d-Niveaus [194] eine deutlich andere Steigung für Cluster kleiner als Pb₂₀.

Ein entscheidender Unterschied der beiden Messungen waren die kinetischen Energien der emittierten direkten Photoelektronen aufgrund der verwendeten unterschiedlichen Wellenlängen. So lag die kinetische Energie der 5d-Elektronen bei den Messungen bei ca. 15 eV ($h\nu = 32,9$ eV), während die der 4f-Elektronen mit ca. 120 eV ($h\nu = 250$ eV) emittiert wurden. Die 4f-Photoelektronen erreichten also wesentlich schneller die Clusteroberfläche als die 5d-Photoelektronen. Die Wegstrecke eines mittig im Cluster startenden Photoelektrons läge bei Pb_{30} für die 5d-Elektronen bei ca. 300 as, während es im Falle der Messungen an den 4f-Elektronen nur ca. 100 as wären. Da es sich hier um direkte Elektronen handelt, fanden keine unelastischen Stöße statt. So kann aus diesen Zeiten zumindest eine zeitliche Größenordnung abgeleitet werden, in der der Emissionsprozess stattfindet. In dieser Zeit findet auch die Abschirmung eines Rumpflochs und die Polarisierung statt. Auf dieser Grundlage wurde die Möglichkeit diskutiert, dass das Elektron im Falle der 4f-Elektronen den Cluster in einer Zeit verlässt, zu der auch die Umordnung im Elektronensystem vorstättengeht. In diesem Fall wären Effekte denkbar, in denen Energien frei werden, die das Photoelektron beim Verlassen des Clusters mitbekommt und so den Effekt der verminderten Polarisierbarkeit teilweise aufhebt. Ein Effekt, den man beim Festkörper aufgrund der meist größeren Eindringtiefe und somit auch größeren Emissionszeit nicht erwarten würde.

Eine zweite Erklärung könnte in der unterschiedlichen energetischen Lage der Elektronenniveaus liegen. Die 5d-Elektronenniveaus liegen energetisch mit $E_{\text{bin}} = 18$ eV bzw. $E_{\text{bin}} = 21$ eV direkt unterhalb der vier $6s^2, 6p^2$ Valenzelektronen. Da die Abschirmung eines Rumpflochs im Wesentlichen nur durch energetisch höher liegende Elektronen erfolgt, wird das 5d-Rumpfloch nur durch die Valenzelektronen abgeschirmt. Bei der Ionisation eines 4f-Elektrons stellt sich der Sachverhalt jedoch anders dar: Mit einer Bindungsenergie von 137 bzw. 142 eV liegen diese Energieniveaus energetisch weit tiefer im Atom. Zwischen dem Valenzband und den 4f-Elektronen liegen die 5p-Elektronen ($5p_{3/2} = 83,3$ eV und $5p_{1/2} = 106,4$ eV) sowie die schon oben beschriebenen 5d ($5d_{5/2} = 18,1$ eV und $5d_{3/2} = 20,7$ eV)-Elektronen. Durch diese insgesamt 16 Elektronen ist eine gewisse Abschirmung des Rumpflochs im Bezug auf die Valenzelektronen bereits unmittelbar gegeben. In der Atomphysik wird die Abschirmung einzelner Elektronen nach Slater berechnet [304]. Dabei handelt es sich um die Abschirmung des Atomkerns eines Mehrelektronenatoms durch energetisch tiefer liegende Elektronen. Die äußeren Elektronen „spüren“ daher nur noch ein Bruchteil der eigentlichen Kernladung, welche dann als effektive Kernladung Z_{eff} angegeben wird. Berechnet man die Abschirmung gegenüber dem Kern nach Slater, tragen die 5d- und 5p-Elektronen mit 14 C zur Abschirmung des Kerns bei (von $Z=82$ C bei Blei). Die effektive Kernladung Z_{eff} für die Valenzelektronen ($6s6p$ Niveau) liegt bei ca. 5,6 C im neutralen Atom und ändert sich um ca. 1 C unabhängig davon, ob man ein 4f-Rumpfloch oder ein 5d-Rumpfloch berechnet (also um die Differenz zum effektiven Potenzial ohne das Rumpfloch). Trotzdem ist von einem Abschirmungseffekt auszugehen, da die insgesamt 16 Elektronen auf das Loch durch eine leichte energetische Kontraktion der Energieniveaus reagieren, da sie nun einem höheren effektiven Kernpotenzial Z_{eff}

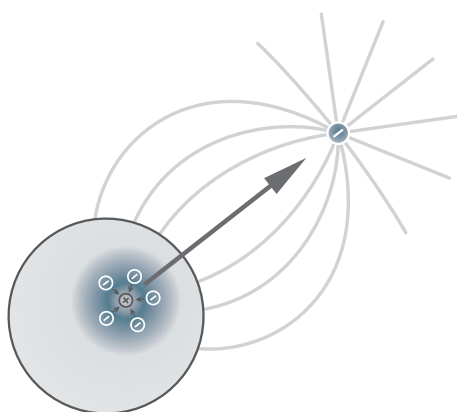


Abb. 5.3: Illustration des Ionisationsvorgangs an einem Rumpflochelektron in einem Metallcluster. In einem metallischen System wird ein Rumpfloch effektiv abgeschirmt, während gleichzeitig das sich entfernende Elektron eine Polarisation des Metallclusters hervorruft (nach Senz *et al.* [194]). Bei sehr kleinen Clustern ist aufgrund der geringeren Anzahl delokalisierte Elektronen beides nicht in vollem Umfang möglich, sodass es zu einer reduzierten Abschirmung und Polarisierbarkeit kommt. Die verminderte retardierende Kraft durch die reduzierte Polarisierbarkeit führt dazu, dass das Photoelektron mit einer höheren kinetischen Energie emittiert wird, was einer geringeren Bindungsenergie entspricht.

ausgesetzt sind (Born-Haber-Zyklus [204, 305]). Als möglicher weiterer Aspekt kommt hinzu, dass ein 5d-Loch direkt unterhalb der Valenzelektronen liegt und eine mögliche Auffüllung, etwa durch den Augereffekt, wesentlich schneller und effektiver stattfinden kann (Coster-Kronig-Übergang [306]). In einem solchen Fall würde der Cluster gleich zwei Elektronen verlieren, was entsprechende Folgen für das Elektronensystem so kleiner Cluster ($N < 20$) hätte. Falls es solche Augerelektronen gegeben hat, wurden sie in den Messungen allerdings nicht erfasst da sie energetisch außerhalb des untersuchten Bereichs lagen.

5.2. SPEKTROSKOPIE DER GOLD-4f-ENERGIENIVEAUS

Die zweite FLASH-Messkampagne, auf die sich diese Arbeit bezieht galt der Beobachtung der Au_{4f} -Niveaus. Die Auswertung der Daten erfolgte wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. In Abschnitt 3.2.1 befindet sich auch Abb. 3.16, die die Gesamtheit der ungebinnten Daten zeigt. Dort kann man bereits erkennen, dass für Cluster unterhalb Au_{40} die Datenlage ausbaufähig ist. Interessant wäre z.B., ob sich für Au_{20} die besondere Tetraeder-Struktur in den Spektren zeigt [77]. Die mit FLASH erreichbare spektrale Breite reichte jedoch noch nicht aus, um die chemische Verschiebung aufgrund der drei möglichen Koordinationszahlen aufzulösen. Ebenfalls interessant wäre es, die als planar beschriebenen Cluster bis Au_{14} zu untersuchen. Diese sollten aufgrund der nicht gegebenen Kugelgestalt deutlich vom Metallkugelmodell abweichen [30–32, 173, 213]. Für größere Cluster ist hingegen keine Abweichung vom Metallkugelmodell

zu erwarten, vor allem da Gold mit seiner abgeschlossenen 5d-Schale und dem einen 6s-Elektron schon als kleiner Cluster pro Atom ein delokalisiertes Elektron in einer nicht voll besetzten Schale besitzt. Abbildung 5.4 zeigt eine Auswahl der gemessenen Au_{4f} -PE-Spektren der Größen Au_{34-135}^- (Die Gesamtheit aller gemessenen PE-Spektren findet sich im Anhang A.2).

Trägt man Bindungsenergien über dem inversen Clusterradius auf, erhält man ein Diagramm wie in Abb. 5.5 zu sehen. Für Au_{45} bis Au_{145} ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Metallkugelmodell. Für Au_{33}^- bis Au_{44}^- stellt man fest, dass diese tendenziell leicht unterhalb der Linie des Metallkugelmodells liegen. Eine physikalische Ursache dafür kann nicht ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist aber, dass hierfür z.B. die FLASH-Drift, wie sie in Abschnitt 3.2.2 behandelt wurde, verantwortlich ist. Für Au_{32} und kleiner sind die beiden 4f-Niveaus nicht klar zu unterscheiden. Die PE-Spektren von Au_{25}^- bis Au_{145}^- sind im Anhang A.2 dargestellt.

Auch wenn aufgrund der technischen Rahmenbedingungen keine noch kleineren Goldcluster untersucht werden konnten, wurde hier zum ersten Mal an kleinen freien Goldclustern erfolgreich Rumpfniveau-PES durchgeführt. Bisher existierten nur Messungen für den oberen Teil des Valenzbandes [76]. Auch in diesen Messungen zeigten sich keine Abweichungen vom Metallkugelmodell. Die Erfahrungen mit Blei haben jedoch gezeigt, dass die oberen Rumpfniveaus möglicherweise empfindlicher auf Unterschiede im elektronischen System des Valenzbandes reagieren. Insofern wären Messungen der Au_{5p} -Niveaus mit Photonenenergien von ca. 80 eV interessant. In einem solchen Energieregime ließen sich die Au_{5p} -Niveaus ähnlich wie die Pb_{5d} -Niveaus spektroskopieren.

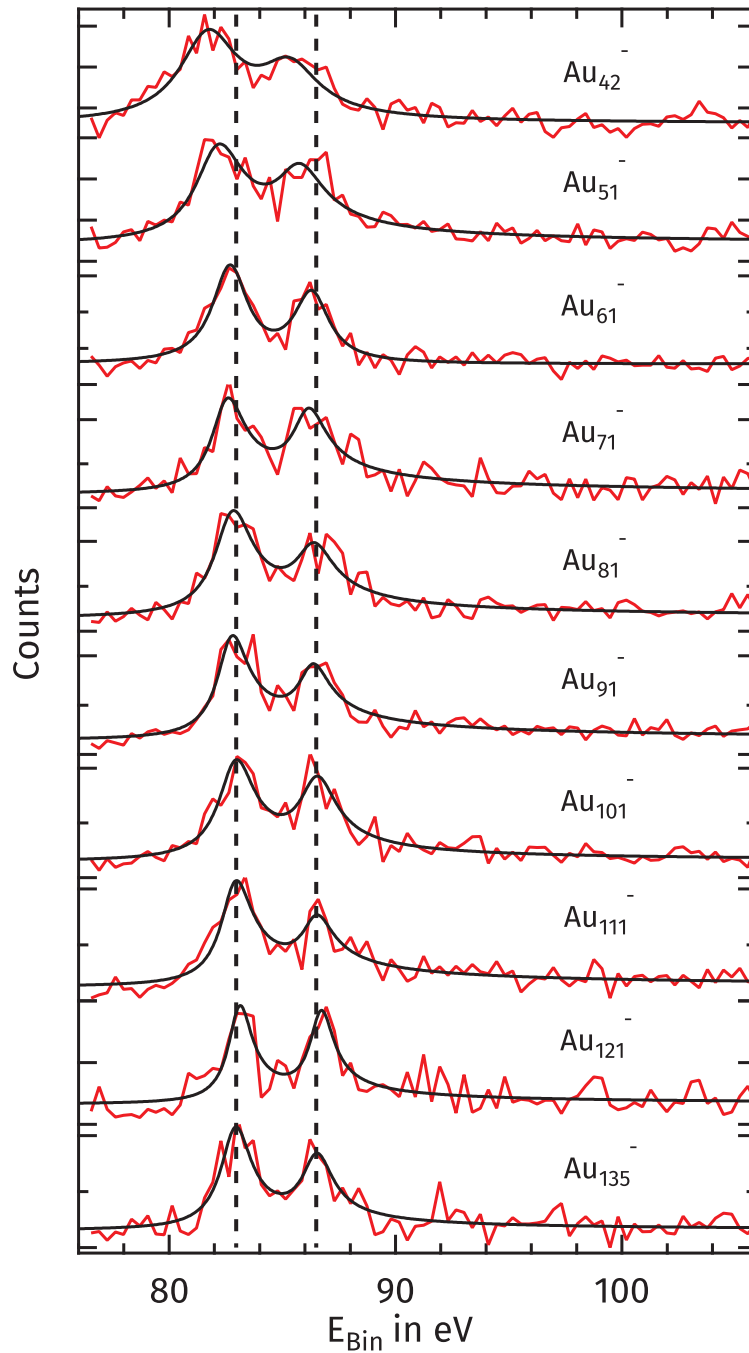


Abb. 5.4: PE-Spektren (rot) von Goldcluster-Anionen im Größenbereich $N = 42$ bis 135, gemessen bei 4,8 nm sowie (schwarz) die Anpassung der Summe zweier Doniach-Sunjić-Funktionen zur Ermittlung der 4f-Bindungsenergie der einzelnen Clustergrößen. Die senkrechten gestrichelten Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebung der 4f-Bindungsenergien als Funktion der Clustergröße.

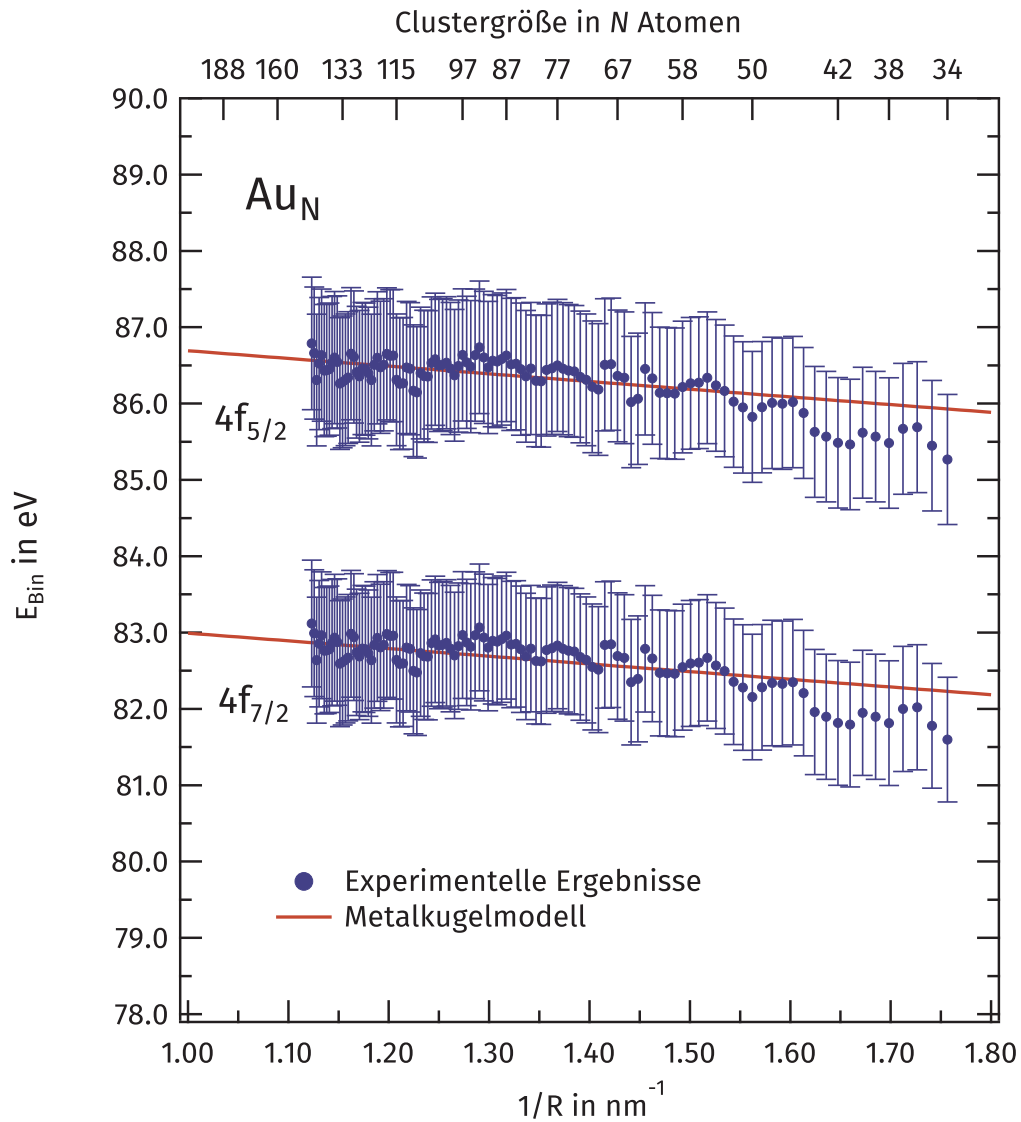


Abb. 5.5: Bindungsenergien der anionischen Gold-4f-Niveaus von Au_{33}^- bis Au_{145}^- , aufgetragen über den inversen Clusterradius (blau). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der spektralen Breite des FLASH wie schon bei den Bleidaten. Die roten Linien entsprechen den Vorhersagen des Metallkugelmodells. Dabei ergibt sich für die Cluster Au_{45} bis Au_{145} eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Für kleinere Cluster liegen die Messergebnisse tendenziell unterhalb der Metallkugelmodell-Linie.

5.3. SEKUNDÄRELEKTRONENSPEKTROSKOPIE UND SIMULATION

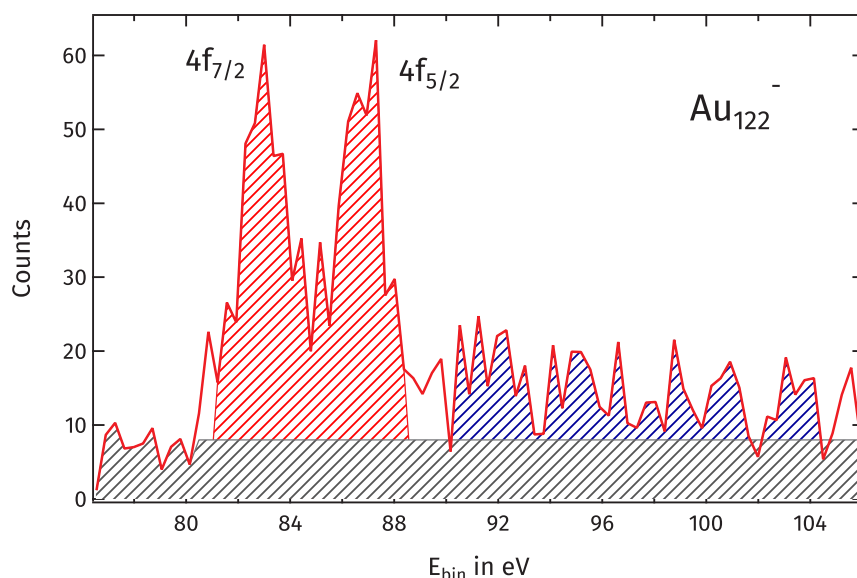


Abb. 5.6: Das Signalverhältnis von Sekundärelektronensignal (SE, blau) zu direkten Au_{4f} -Elektronen (DE, direkte Photoelektronen, rot) ergibt sich abzüglich eines Untergrund Anteils (schwarz) wie in dem PE-Spektrum für Au_{122} gezeigt.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist die Sekundärelektronenemission (SE-Emission) bei der PE-Spektroskopie ein lange bekanntes Phänomen, das bei der Untersuchung von Festkörpern und Oberflächen auftritt und oft als unerwünschter Signalanteil vom PE-Spektrum abgezogen wird. Meist werden dazu die Methoden von Shirley [128, 307] oder auch Tougaard [127, 129] genutzt (Abschnitt 2.2.2).

Bei der PE-Spektroskopie freier Metallcluster spielte die SE-Emission bisher keine besondere Rolle, da nur Photonenenergien von bis zu 7,9 eV (F_2 -Laser, Abschnitt 2.3.2) genutzt wurden. In diesem Energiebereich kommt es zwar auch zur Erzeugung sekundärer Elektronen, allerdings in vernachlässigbarem Umfang aufgrund des relativ niedrigen Energieeintrags. Messungen an Goldclustern mit $\lambda = 13,88$ nm ($E \approx 90$ eV, eine Messung, die in dieser Arbeit nicht behandelt wird) zeigten dagegen ein starkes Sekundärelektronensignal. Die gesuchten diskreten Au_{4f} -Linien waren daraus nicht mehr zu extrahieren.

Bei den hier vorgestellten Messungen wurde das Energiefenster des hemisphärischen Analysator (HA) so gewählt, dass neben den Au_{4f} -Niveaus auch ein möglichst großer Anteil der niederenergetischen Flanke der Au_{4f} -Linien den Detektor erreichte (Abb. 5.6). Ziel war es, daraus ein Maß für die Entwicklung des SE-Anteils am PE-Spektrum abhängig von der Clustergröße zu ermitteln. Dazu wurde jeweils der Restgasuntergrund (Abb. 5.6, schwarz) wie er sich auf der höherenergetischen Flanke der Au_{4f} -Linien zeigt abgezogen und das Verhältnis der Anzahl von 4f-Elektronen (rot) zu SE

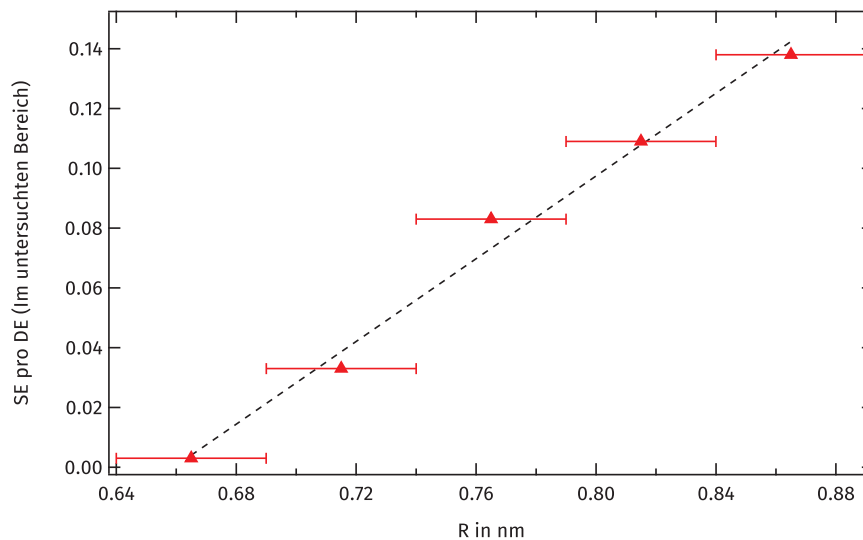


Abb. 5.7: Durch die wie in Abb. 5.6 ermittelten Signalverhältnisse von Sekundärelektronensignal (SE) zu direkten Au_{4f} -Elektronen (DE) (in dem gemessenen Bereich), ergibt sich ein deutlicher Anstieg des Sekundärelektronenanteils mit der Clustergröße. Die Tendenz ist zur Verdeutlichung als schwarze, gestrichelte Linie ausgeführt.

im Bereich von $E_{kin} = E_{kin}(4f) - \Delta E$ ($\Delta E = 10-20$ eV, blau) ermittelt. Also zu den jeweils 10 bis 20 eV langsameren Elektronen, als die zu den 4f-Linien gehörenden. Abbildung 5.7 zeigt dieses Verhältnis. Das absolute Verhältnis ist dabei auch von dem abgezogenen Restgasanteil abhängig, qualitativ zeigt sich allerdings immer das selbe Bild. Augenfällig ist dabei eine stetige Zunahme des Anteils der SE in Abhängigkeit von der Clustergröße. Da die SE von der Festkörper-PES bekannt ist, bei der PES an einzelnen Atomen aber nicht vorkommen [82, 88], ist der beobachtete Anstieg mit der Clustergröße plausibel.

Das Resultat aus Abb. 5.7 ist vorerst nur qualitativ zu verstehen. Es zeigt zwar einen linearen Anstieg des Sekundärelektronenanteils, allerdings wurde dieser nur in einem begrenzten Energie- und Winkel-Bereich gemessen (Abb. 5.6). Dadurch wird die Abhängigkeit der tatsächlichen Verhältnisse nicht richtig wiedergegeben. Die Einschränkung ist bedingt durch den hemisphärischen Analysator (HA). Dieser besitzt zum einen nur eine begrenzte Winkelakzeptanz von 26° und zum anderen kann nur ein schmales Energiefenster auf dem Detektor abgebildet werden. Die direkten 4f-Photoelektronen werden mit einer gewissen Winkelcharakteristik emittiert, während die SE durch inelastische Stöße nahezu isotrop emittiert werden. Die Einschränkung der Energiebreite des HA (Abschnitt 3.1.3) bedingt, dass nur ein begrenztes Energiefenster um die Au_{4f} -Linien gemessen werden konnte. Eine der Abb. 5.7 entsprechende Auswertung der gesamten SE-Emission würde zu einer höheren Steigung führen, da die SE-Emission kaum auf den gemessenen Energiebereich beschränkt ist.

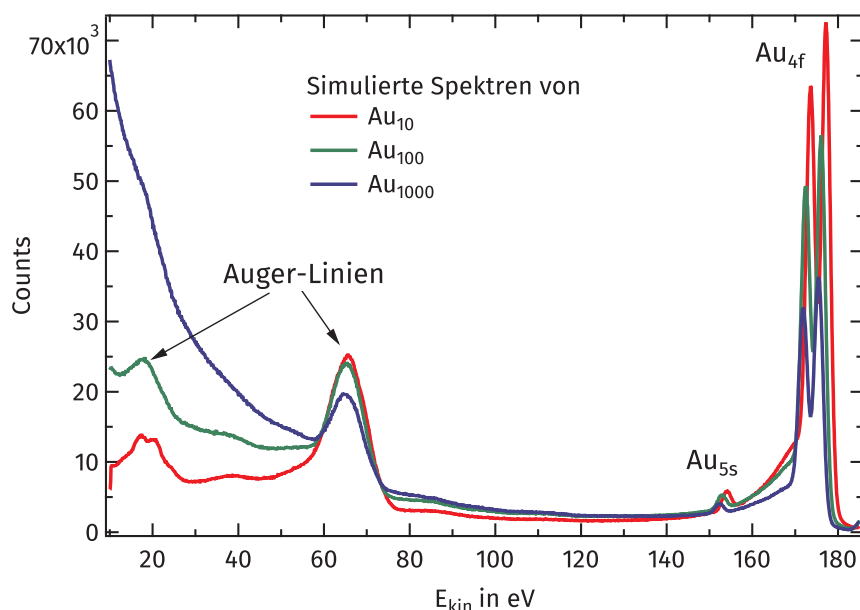


Abb. 5.8: Simulierte PE-Spektren von Goldclustern Au_N mit $N = 10, 100, 1000$. Simuliert wurden jeweils 10^6 Photoionisationen-Ereignisse. Neben zwei Auger-Linien und der Au_{5s} -Linie sind rechts im Bild die Au_{4f} -Linien zu sehen. Die Verschiebung der 4f und 5s Linien ergibt sich aus dem Metallkugelmodell.

Zum besseren Verständnis der Sekundärelektronenemission, insbesondere deren Anteil an der gesamten Emission, wurden die im Kapitel 4 beschriebene Simulationsrechnungen konzipiert und durchgeführt. Abbildung 5.8 zeigt simulierte PE-Spektren der drei Clustergrößen Au_N ($N = 10, 100, 1000$) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 4,8$ nm, wie sie auch im Experiment genutzt wurden ($h\nu = 258,3$ eV). Bei den berechneten PE-Spektren zeigt sich, dass zu größeren Clustern hin die direkten Photoelektronen in den Au_{4f} -Linien an Intensität verlieren, während im niederenergetischen Bereich von 0 bis ca. 60 eV eine starke Zunahme der SE zu beobachten ist. Im Gegensatz zum Experiment ist in der Simulation eine genaue Unterscheidung zwischen direkten- und Sekundär-Elektronen möglich. Direkte Photoelektronen sind hier Elektronen, die durch Photoionisation oder Augereffekt den Cluster verlassen, während Sekundärelektronen (SE) einen Teil ihrer Energie durch inelastische Stöße, Plasmonstreuung oder Ähnliches abgeben oder erst in einem inelastischen Stoß angeregt wurden. Es stellt sich die Frage, wie und warum die Anzahl sowie das Verhältnis von direkten Photoelektronen zu SE von der Clustergröße abhängig ist.

Betrachtet man die Photoelektronenemission beim Festkörper, so existiert zwar keine Größenabhängigkeit, jedoch existiert eine Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel der Photonen [84, 262]. Dabei sind sowohl die Anzahl der emittierten Elektronen als auch das Verhältnis von direkten Photoelektronen zu SE abhängig von diesem Winkel. Bei geringen Winkeln ist sowohl die Anzahl der direkten Photoelektronen als auch die

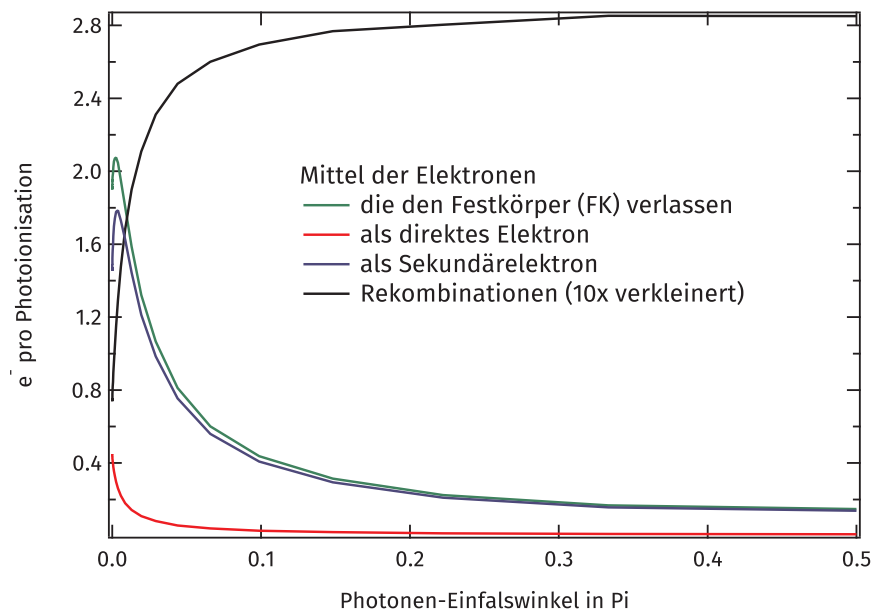


Abb. 5.9: Mittlere Anzahl der Elektronen die den Gold-Festkörper bei der PES mit $h\nu = 260$ eV und verschiedenen Photonen-Einfallswinkeln (gegen die Fläche gemessen) verlassen.

der SE höher als bei großen Winkeln. Bei senkrechtem Photoneneinfall schaffen es viele Elektronen nicht zur Festkörperoberfläche. In Abbildung 5.9 ist dargestellt, dass dieses Verhalten von der hier entwickelten Simulation wiedergegeben wird. Die Zunahme des Elektronenstroms bei flachem Einfallswinkel ist auf die winkelabhängige Eindringtiefe der Photonen in den Festkörper zurückzuführen. Liegt der Ort der Photon-Elektron-Wechselwirkung näher an der Oberfläche erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron den Festkörper verlässt, insbesondere dass dies ohne Energieverlust passiert. Der Weg, den das Photoelektron zur Oberfläche zurücklegen muss, spielt also eine entscheidende Rolle. Die Distanz, die ein Elektron im Festkörper ungestört zurücklegen kann, wird durch die inelastische mittlere freie Weglänge des Elektrons beschrieben (λ_{inel} bzw. IMFP, siehe auch Abschnitt 4.2.2). Die λ_{inel} ist dabei abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und liegt für Gold für $E_{\text{kin}} < 500$ eV in einem Bereich von 0,2-2 nm [270, 273, 289–299]. Man kann also für kleine Cluster ausgeprägte Größeneffekte erwarten.

Um die Abhängigkeit der Photoelektronenemission von der Clustergröße beurteilen zu können, wurden PE-Spektren für Clustergrößen zwischen Au_{10} und Au_{1E14} berechnet. Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse als die mittlere Anzahl an Elektronen, die den Cluster verlassen bzw. die zwar angeregt wurden, aber deren Energie nicht mehr ausreichte den Cluster zu verlassen (Rekombinationen). Dabei wurden für jede Größe jeweils 10^6 Simulationen durchgeführt. Betrachten wir zunächst die Kurve der direkten Photoelektronen (Au_{4f} -Linien, rot): Schafft es das in der Simulation generierte Photoelektron ohne Energieverlust aus dem Cluster heraus, so wird es als direktes

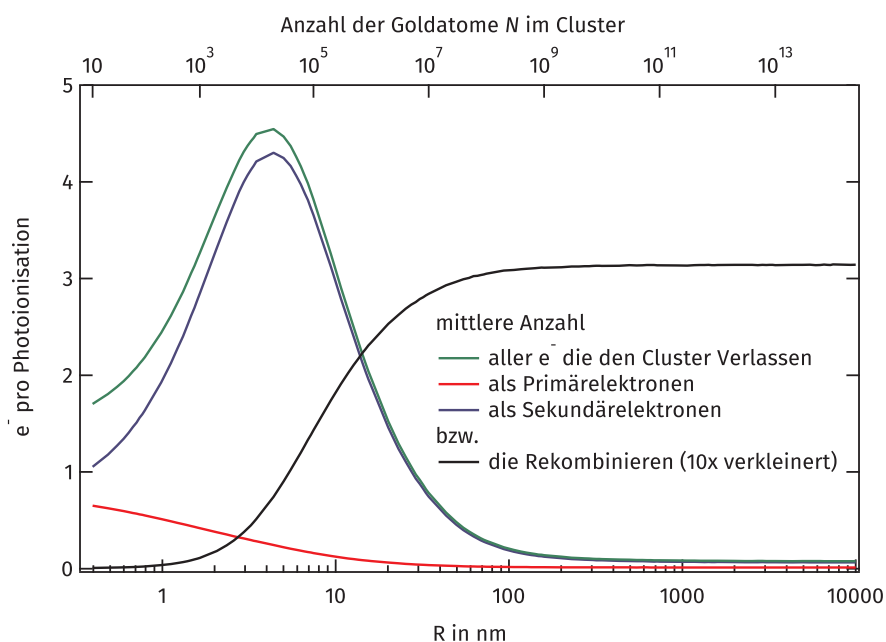


Abb. 5.10: Übersicht über die im Mittel emittierten und rekombinierten Elektronen pro simulierten Photoionisationsereignis in Abhängigkeit vom Clusterradius.

Photoelektron im PE-Spektrum gezählt. Für Au_{10} ergibt sich im Mittel ein Wert von ca. 0,7 direkten Elektronen. Gegenüber dem Atom, bei dem der Wert über 1 liegen sollte (direkte Emission aus den Niveaus als auch Augerelektronen), ist hier also schon eine Reduzierung bei kleinen Clustern zu erkennen. Der Wert für Au_{10} erscheint mir ein wenig niedrig und zeigt die Grenzen des Modells auf, da bei Gold diese kleinen Cluster nicht unbedingt sphärische Gestalt besitzen [30–32, 77, 173, 212–214]. Für größere Cluster sollte die Annahme aber zutreffen. Bei Au_{300} ($R = 1,2 \text{ nm}$) erreicht die Kurve einen Wert von 0,5 und fällt weiter auf einen Wert von unter 0,02 bei $R = 100 \text{ nm}$ ab. Das sind Werte, die dem des Festkörpers bei senkrechter Bestrahlung entsprechen. Der Verlauf der Kurve ergibt sich dabei aus dem im Cluster im Mittel zurückgelegten Weg. Je größer der Cluster ist, desto unwahrscheinlicher ist es, dass das Photoelektron die Oberfläche erreicht, ohne dass es zu inelastischen Stößen kommt. Die Kurve der Sekundärelektronen (blau) beginnt bei Au_{10} mit einem Wert von annähernd einem im Mittel emittierten Elektron und steigt bis zu einem Maximum von 4,3 bei $R = 4,4 \text{ nm}$. Mit steigender Clustergröße werden inelastische e^-e^- -Stöße wahrscheinlicher. Dabei verliert das Elektron Energie indem es diese an ein zweites Elektron abgibt. Beide Elektronen bewegen sich weiter durch den Cluster und es kann in Abhängigkeit von der Clustergröße zu weiteren e^-e^- -Stößen kommen. Durch diesen kaskadenartigen Vorgang steigt die Anzahl emittierter Elektronen. Ab $R = 4,4 \text{ nm}$ fällt die Kurve der SE allerdings wieder und erreicht bei Clustergrößen von $R = 200 \text{ nm}$ Werte wie sie auch im Festkörper erwartet werden. Dieses Verhalten rührt daher, dass der Cluster ab etwa $R = 4,4 \text{ nm}$ so groß ist, dass es zu vielen e^-e^- -Stößen kommt, sodass die Energie

der einzelnen Elektronen nicht mehr ausreicht, das Ionisationspotenzial zu überwinden. Diese Elektronen werden somit rekombinieren und führen zu einer Aufheizung des Elektronensystems (schwarze Kurve). Zu beachten ist, dass die Kurve hier um den Faktor 10 verkleinert dargestellt wurde. Bei Clustern mit einem Radius von über $R = 100 \text{ nm}$ sind es im Schnitt ca. 30 Elektronen.

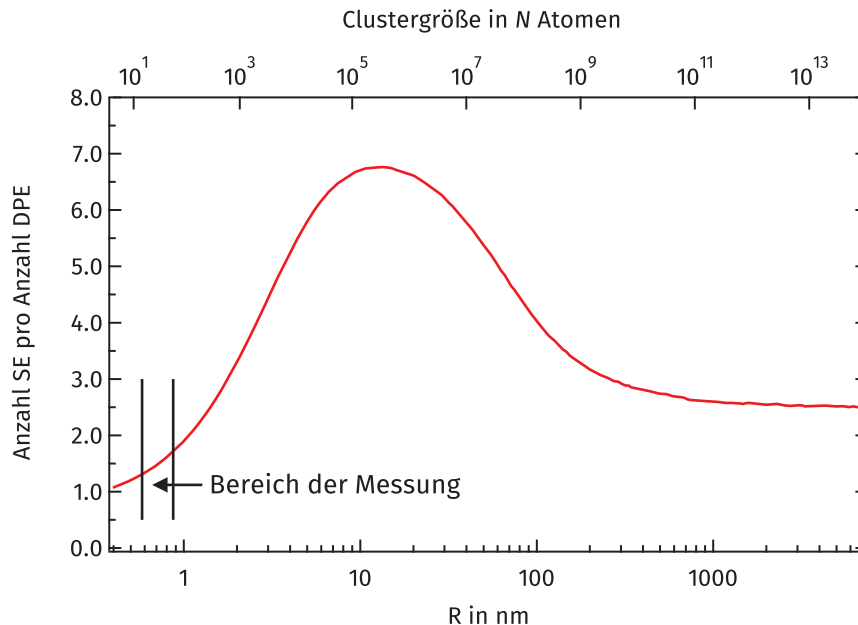


Abb. 5.11: Dargestellt ist das Verhältnis aus der mittleren Anzahl von Sekundärelektronen (SE) zu direkten Photoelektronen (DPE). Man kann erkennen, dass das Verhältnis bei nahe 1 startet. Hier sind im PE-Spektrum genauso viele direkte Photoelektronen zu erwarten wie SE. Die SE verteilen sich allerdings über einen größeren Bereich des PE-Spektrums. Der Anteil der SE nimmt dann bis zu fast 7 SE pro direkten Photoelektron bei Clustergrößen um $R = 10\text{-}20 \text{ nm}$ zu und fällt dann auf ca. 2,5 SE je direktem Photoelektron. Die beiden senkrechten Linien in der Grafik zeigen den Bereich, der in der Messkampagne am FLASH untersucht wurde (Abb. 5.7).

Kommen wir zurück zum Ausgangspunkt (Abb. 5.7). Aus der Simulationsrechnung lässt sich das Verhältnis von direkten Photoelektronen (DE) zu Sekundärelektronen (SE) genau ermitteln (Abb. 5.11). Der im Experiment abgetastete Bereich ist hier mit zwei senkrechten Linien markiert. Die Grafik zeigt, dass nur ein kleiner Bereich mit geringer Steigung vermessen wurde. Ein genauerer Vergleich ergibt, dass das aus den Messungen bestimmte Verhältnis (Abb. 5.7) die realen Verhältnisse vermutlich stark unterschätzt. Die annähernd lineare Steigung, die in den Messungen festgestellt wurde, ist wahrscheinlich auf die Begrenztheit des Messbereich zurückzuführen. Ein weiterer Aspekt betrifft die Elektronen, die den Cluster nicht verlassen- in Abbildung 5.10 als schwarze Kurve zu sehen. Mit ihnen verbleibt auch ein Teil der Photonenenergie

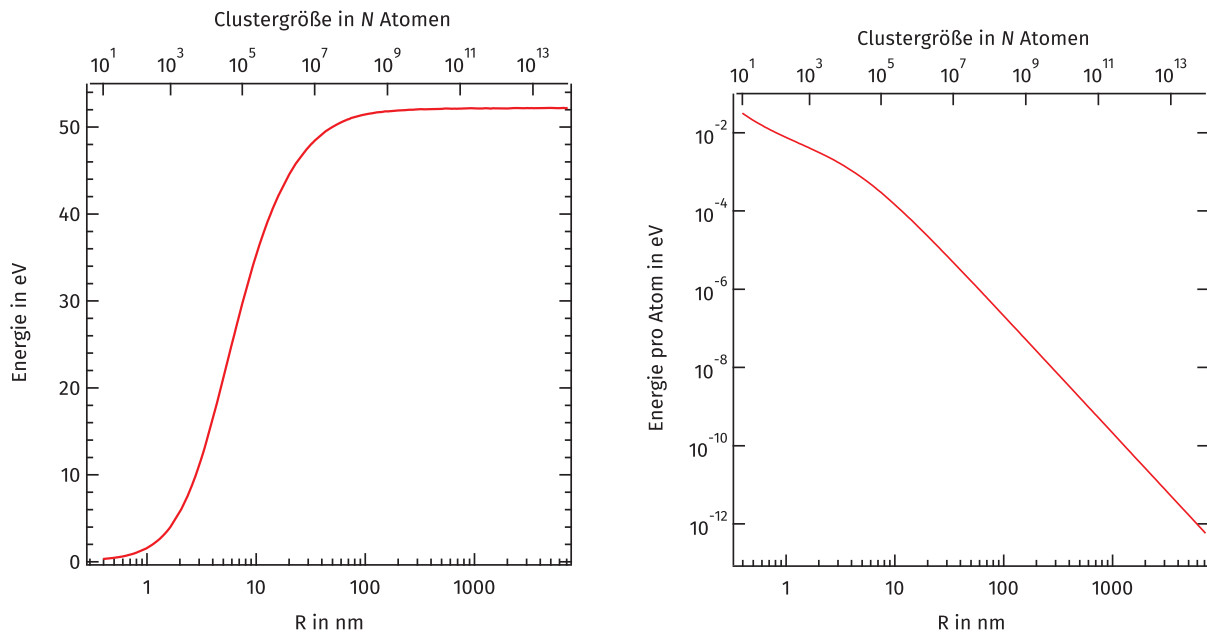


Abb. 5.12: Links, die im Mittel im Cluster verbleibende Energie der angeregten Elektronen, die den Cluster nicht mehr verlassen. Diese Kurve folgt der Kurve der Rekombinationen aus Abb. 5.10. Ab ca. $R = 100$ nm verbleiben immerhin im Mittel ca. 50 eV im Cluster. Rechts ist die im Cluster verbleibende Energie pro Clusteratom dargestellt. Es zeigt sich dabei, dass die Auswirkungen auf die kleinen Cluster die größeren sind.

im Cluster. Die durch diesen Prozess im System deponierte Energie ist in Abbildung 5.12 links dargestellt. Man sieht eine Kurve, deren Form den im Cluster verbleibenden angeregten Elektronen folgt und ab ca. $R = 100$ nm knapp über 50 eV liegt. Betrachtet man die Energie pro Atom, ergibt sich eine Kurve, wie in Abb. 5.12 rechts zu sehen. Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einem Abdampfen einzelner Atome aus dem Cluster kommt, ist also bei kleinen Clustern weitaus höher als bei großen Clustern. Für Au_{10} beträgt die im Mittel im Cluster verbleibende Energie ca. 0,03 eV. Nach Saunders [215] liegt die nötige Energie zum Abdampfen eines einzelnen Atoms aus dem Cluster jedoch für Au_{10} bei ca. 3 eV. Daher erscheint es als unwahrscheinlich, dass es innerhalb der Pulsbreite des Lasers zu einem solchen Prozess kommt.

Die in Abb. 5.12 links dargestellte Kurve zeigt, dass bei sehr großen Clustern im Schnitt ca. 50 eV im Cluster verbleiben. Es lohnt sich in diesem Fall, die Extreme zu betrachten. Dazu wurde in der Simulation die Ladungsverteilung mitgeschrieben wie sie in Abb. 5.13 für sechs ausgewählte Clustergrößen gezeigt ist. Au_{1E6} beispielsweise zeigt, dass in über 60% der Fälle der Cluster nach dem Durchlaufen des simulierten Photoionisationsprozesses einfach anionisch vorliegt. Die gesamte eingestrahlte Energie hat sich in vielen Stößen auf viele Elektronen verteilt und den Cluster damit aufgeheizt. Bei der Ladungsverteilung von Au_{10-100}^- liegt der Anteil der Cluster, die kein Elek-

tron verlieren bei 5 bis 7%. In dieser Größenordnung ist davon auszugehen, dass die Energie nicht im Cluster verbleiben kann, ohne Veränderungen hervorzurufen: Möglichkeiten sind das Abdampfen von Elektronen (thermionische Emission), Abdampfen einzelner Atome sowie die Spaltung des Clusters ähnlich einem instabilen Atomkern nach dem Tropfenmodell der Clusterphysik. Thermionische Emission ist nach Weidle *et al.* [308] bei Goldclustern unwahrscheinlich, da die Dissoziation eines neutralen Atoms energetisch günstiger ist. Die dafür nötigen Energien liegen im Bereich von 3 eV [308]. Geht man im einfachsten Falle von einer Gleichverteilung der Energie im Cluster aus und berechnet die Energie pro Atom, sollten Cluster bis etwa Au_{58} dissoziieren. Da die Annahme der gleich verteilten Energie, zumindest bei der Entstehung nicht stimmt und Oberflächenatome teils schwächer gebunden sind als andere, wird es auch bei größeren Clustern zur Dissoziation kommen.

Ein weiterer Punkt sind die teils mehrfach positiv geladen Cluster. Bei Au_{100} sind bereits mehr als 10% zweifach positiv geladen, bei Au_{1000} sind es die vierfach positiv geladenen und zwischen Au_{1000} und Au_{10^5} sind auch fünffach positiv geladene Cluster mit über 10% vertreten. Die Frage ist, ob es aufgrund von Coulombabstoßung zu einer Spaltung oder Dissoziation kommt. Antwort darauf kann das von Sauders und Dam [309] entwickelte Tropfenmodell liefern, mit dem der Energiegewinn für eine Clusterspaltung berechnet wird. Mithilfe des Spaltparameters nach [310] kommt man zu dem Schluss, dass vierfach positive Goldcluster schon ab Au_{17} und fünffachpositive ab Au_{26} stabil auf der Zeitskala des Experimentes existieren können. Selbst wenn das etwas niedrig erscheint (es handelt sich um eine untere Abschätzung), so werden die Cluster in dem hier beschriebenen Experiment wohl nicht aufgespalten. Experimentell wurden zweifach positive Goldcluster ab Au_9 nachgewiesen [215]. Die Analyse zeigt, dass die Messung der Ladungsverteilung in dem Experiment weitere Hinweise auf die Rolle der SE liefern könnte.

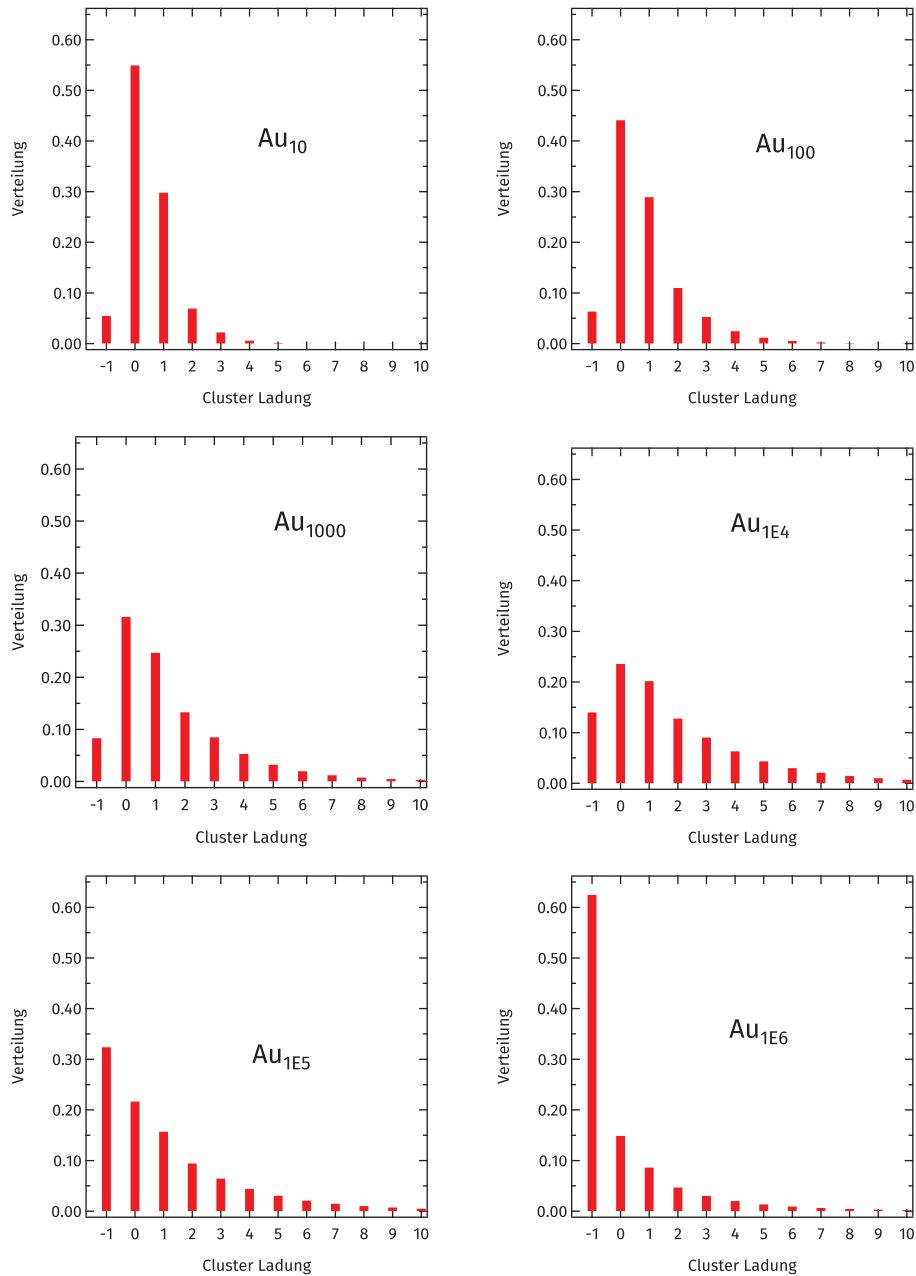


Abb. 5.13: Verteilung der Ladung verschieden großer Cluster nach Abschluss der Simulationsrechnung.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In den hier beschriebenen Experimenten wurden erstmals die 4f-Elektronenniveaus von freien, kleinen, massenseparierten Blei- und Goldclustern spektroskopiert.

Für die anionischen Goldcluster Au_{33-130}^- konnte die vom Metallkugelmodell vorhergesagte Verschiebung bestätigt werden. Bei der Messung der anionischen Blei-4f-Elektronenniveaus von Pb_8^- bis Pb_{75}^- ergab sich überraschenderweise ein anderes Verhalten als bei der Vermessung der 5d-Niveaus [194]. Während die Verschiebung der $5d_{3/2}$ Elektronenniveaus für Cluster kleiner als Pb_{20}^- von der des Metallkugelmodells deutlich abweicht, ist dies für die 4f-Elektronenniveaus nur ansatzweise zu beobachten. Dies entsprach nicht den Erwartungen, da die Energieverschiebung bezüglich des Clusterradius nach dem Metallkugelmodells unabhängig vom untersuchten Elektronenniveau sein sollte. Als Ursache wurden zwei mögliche Erklärungen gegeben:

Zum einen kann es sich um einen Effekt der Relaxationsgeschwindigkeit des Elektronensystems als Reaktion auf das entstandene Rumpfloch handeln. Die 4f-Elektronen waren in dem hier beschriebenen Experiment wesentlich schneller als die $5d_{3/2}$ -Elektronen. Daher ist es möglich, dass die 4f-Elektronen zusätzlich Energie aus dem Relaxationsprozess bekamen und daher die 5d- und 4f-Elektronen unterschiedliches Verhalten gezeigt haben.

Zum anderen kann das Verhalten auf Abschirmungseffekte der 5p- und 5d-Elektronen beruhen. Da die Auswirkungen eines 5d-Elektronenlochs auf das Valenzband wesentlich größer sein dürften als bei einem 4f-Loch. Letzteres liegt energetisch tiefer und erfährt schon innerhalb des Atoms eine gewisse Schirmung. Eine endgültige Klärung der Frage können nur weitere Experimente oder genauere theoretische Berechnungen liefern.

Im Rahmen der verschiedenen Messkampagnen zur Rumpfniveauphotoelektronenspektroskopie freier Metallcluster fielen immer wieder hohe Anteile an Sekundärelektronen auf. Diese wurden in solchem Umfang bei so kleinen Clustern nicht erwartet. Grundsätzlich ist die Sekundärelektronenemission bei der Rumpfniveauspektroskopie an Festkörpern lange bekannt, während sie am Atom nicht auftritt. Zur Klärung der Frage nach dem Ursprung dieser hohen Sekundärelektronenemission wurde eine Monte-Carlo-Simulation der Photoelektronen im Cluster entwickelt. Mithilfe dieser Simulation und im Vergleich mit dem Experiment konnte gezeigt werden, dass die Sekundärelektronenemission clustergrößenabhängig ist und in einen bestimmten Größenbereich die Anzahl der Sekundärelektronen pro Photoionisation beim Festkörper sogar übersteigt.

In dieser Arbeit ging es um Grundlagenforschung, bei der man nicht von vornherein wissen kann, ob und welchen praktischen Nutzen oder Wert die Ergebnisse der Arbeit haben werden. Oft ergibt sich ein Nutzen erst viel später und an gänzlich un-
vermuteter Stelle. So vielleicht bei der Erforschung des Weltraums, wo Forscher über ähnliche Probleme nachdenken: „*Model of secondary emission and its application on the charging of gold dust grains*“ [311].

7. DANKSAGUNG

Danken will ich hier allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. K.-H. Meiwes-Broer für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Gruppe anfertigen zu können, sowie sein langjähriges Engagement in diesem Projekt und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Gleichfalls großer Dank gebührt Dr. Josef Tiggesbäumker, der zu jeder Zeit mit viel Rat und Ideen zur Verfügung stand.

Dank gilt weiterhin dem gesamten FLASH-Team für das einmalige, intensive und kurzweilige Licht, das uns dort erleuchtete. Ohne das große Engagement aller dort Beteiligten, angefangen bei der Maschinengruppe bis zur Photonendiagnostik, und die viele konkrete experimentelle Unterstützung vor Ort hätten diese Experimente nicht erfolgreich sein können. Großen Anteil am Gelingen der Experimente hatte auch das Team der mechanischen Werkstatt unseres Instituts, das ich viele Stunden mit meinen unzähligen, teils ausgefallenen Aufträgen beschäftigt habe und wo man auch immer Rat wusste, wenn es galt, ein mechanisches Problem zu umgehen.

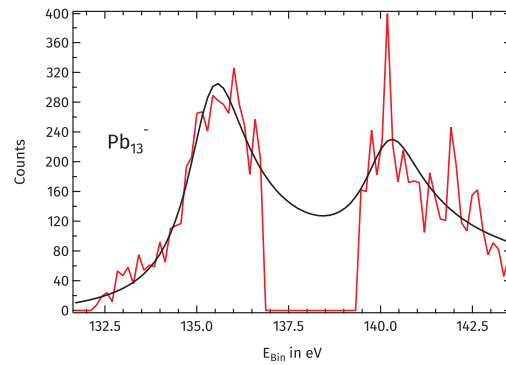
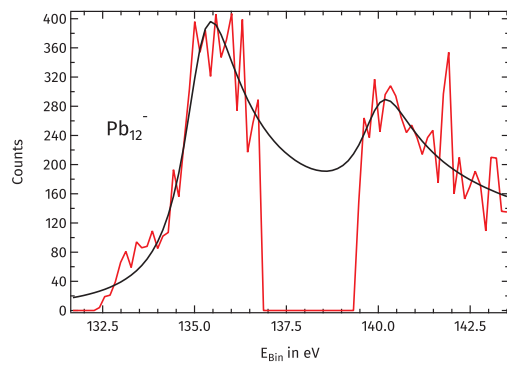
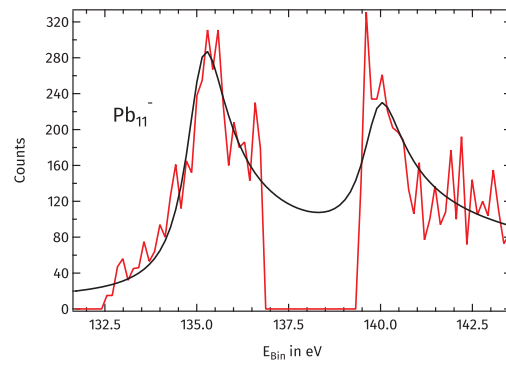
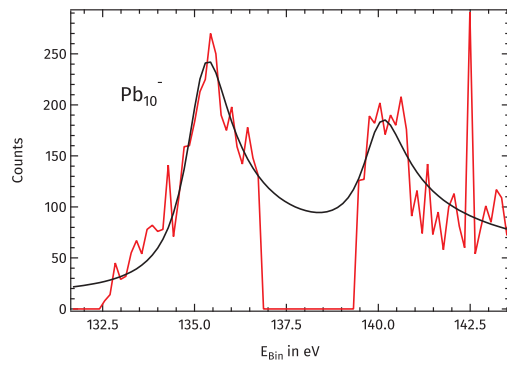
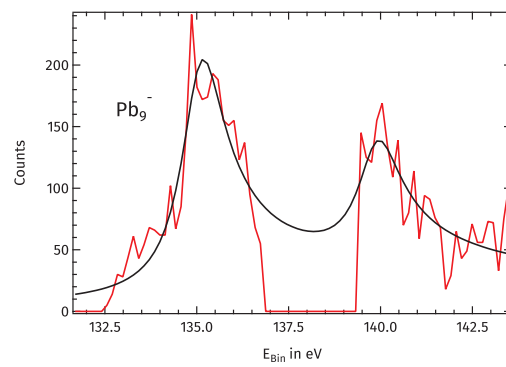
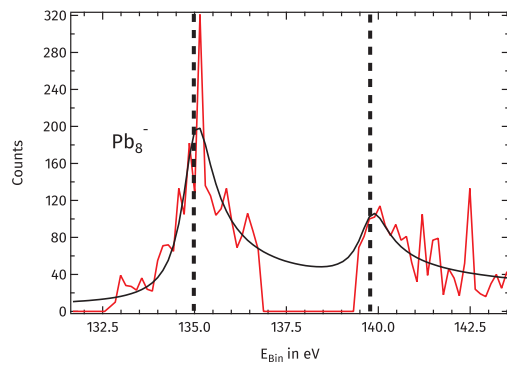
Gleiches gilt für Herrn Dittrich für alle Elektronikprobleme.

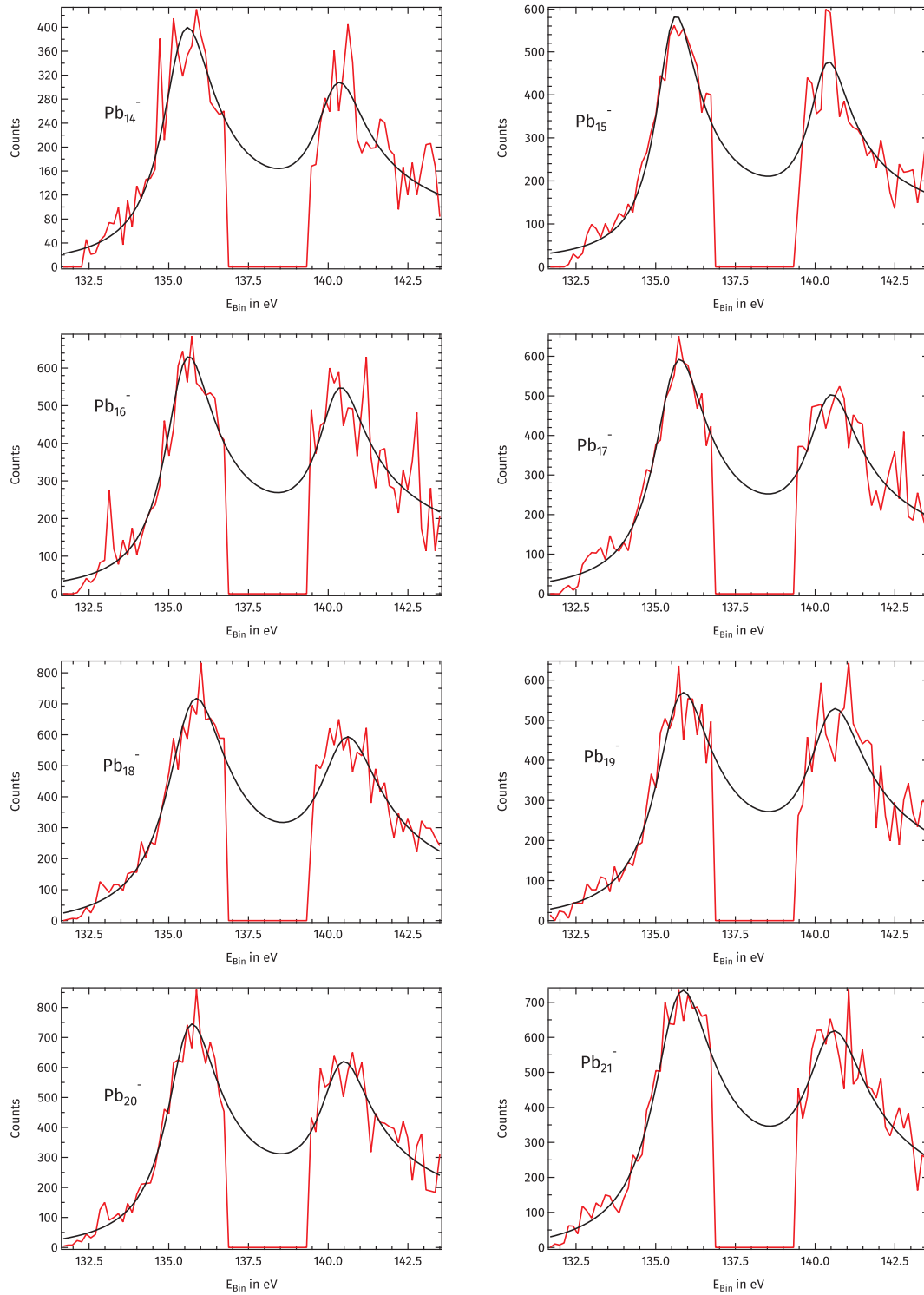
Auch viele weiche Standortfaktoren trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei. So die gute Arbeitsatmosphäre in der Gruppe und die Mittagsversorgung des Studentenwerks mit den daran teilnehmenden Personen; Mit ihren „tiefschürfenden“ Diskussionsthemen sorgten sie dafür, dass nach dem Mittag der Kopf wieder frei für neue Aufgaben war.

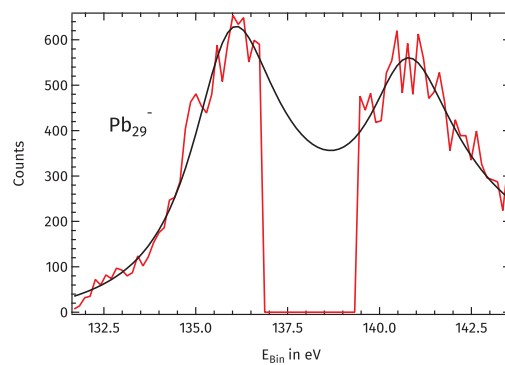
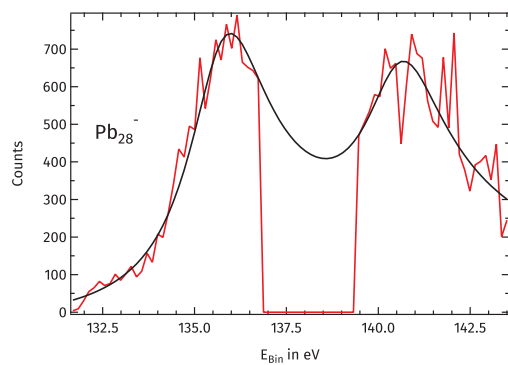
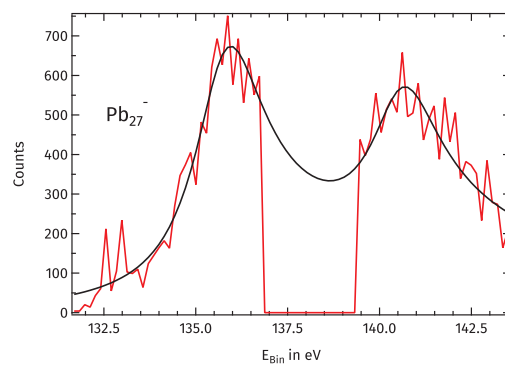
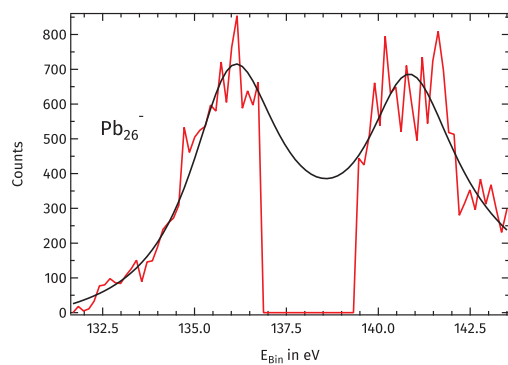
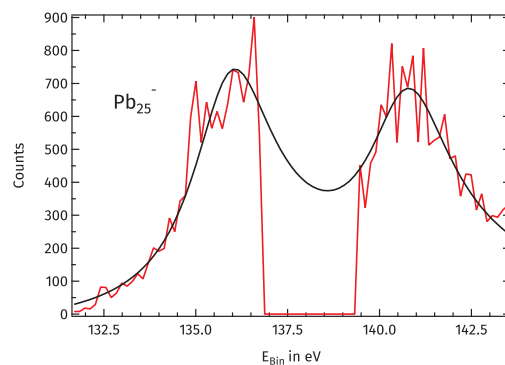
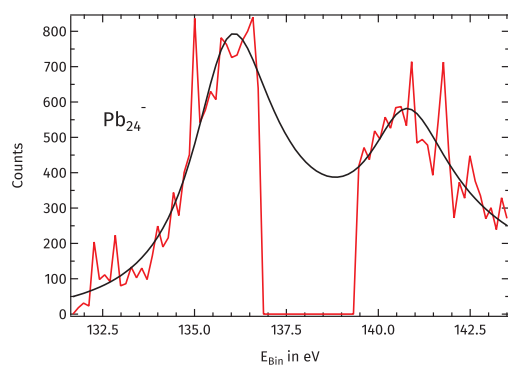
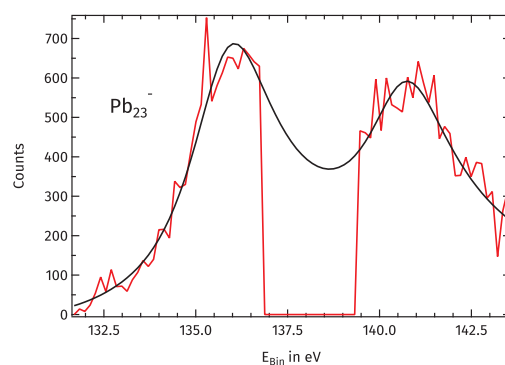
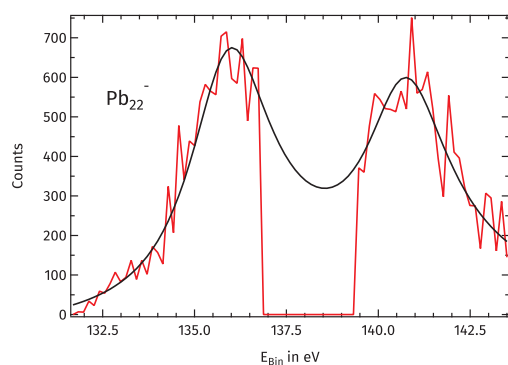
Am Ende danke ich meinen Eltern für die stetige Unterstützung. Mein letzter Dank gilt all meinen Freunden, Bekannten und sonstigen Menschen, die mich in den Jahren meines Rostocker Lebens bereichert haben.

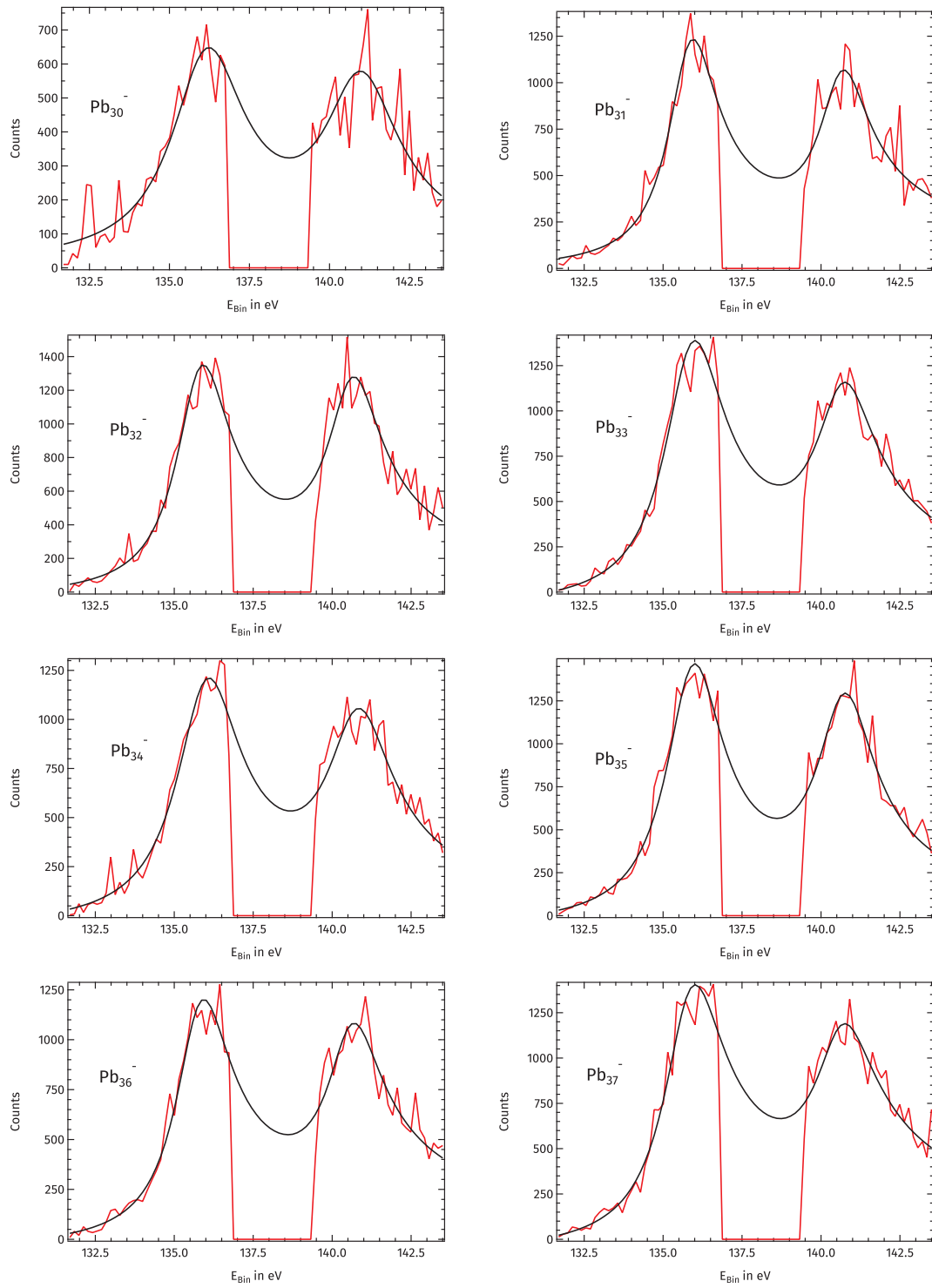
A. ANHANG

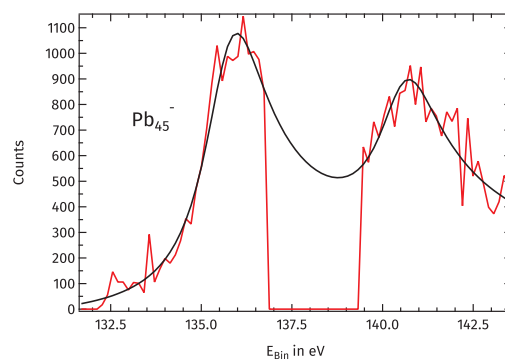
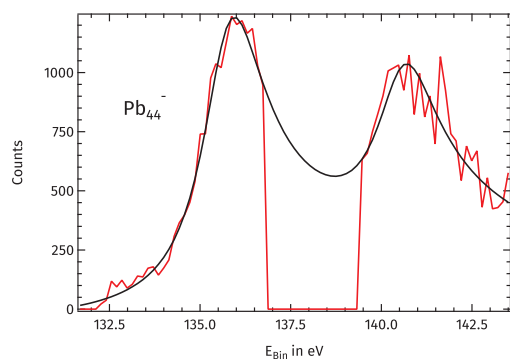
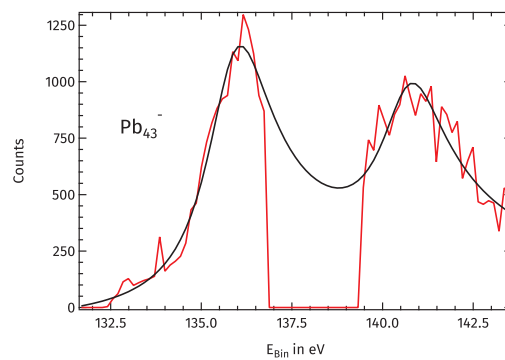
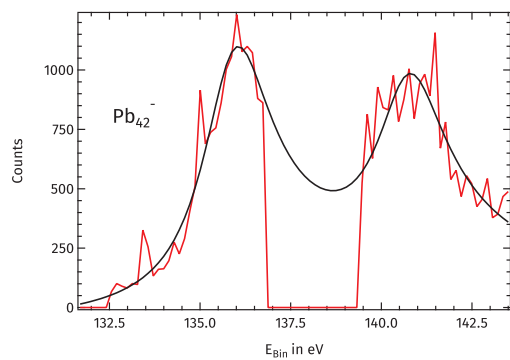
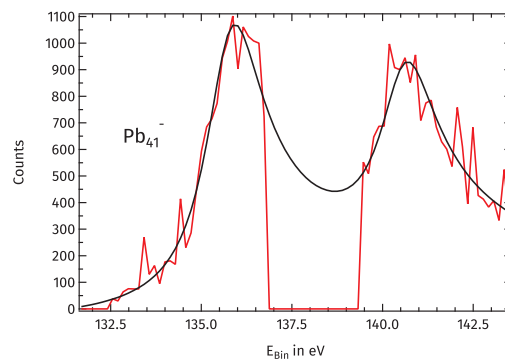
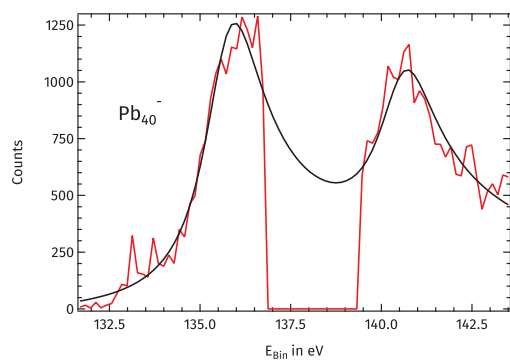
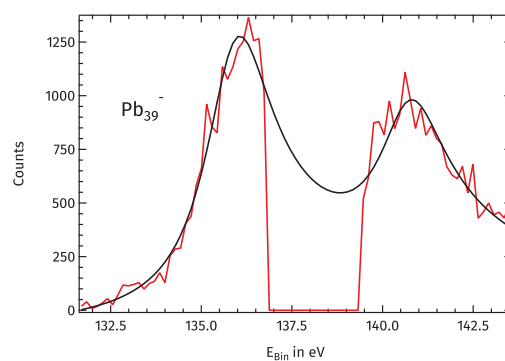
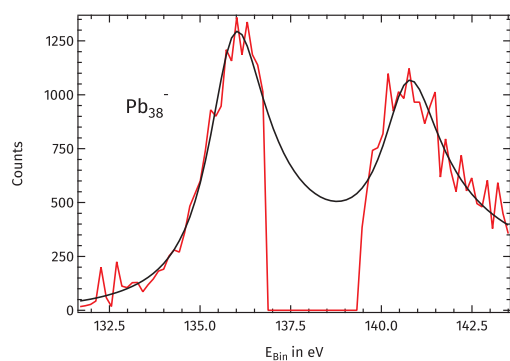
A.1. PE-SPEKTREN VON BLEICLUSTER-ANIONEN

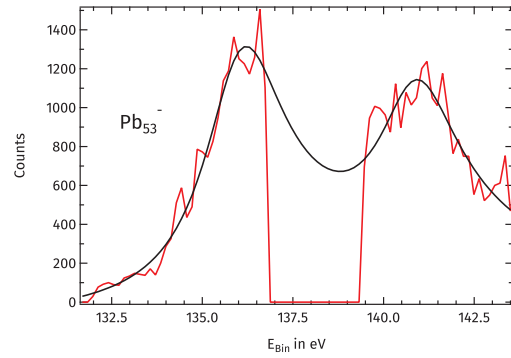
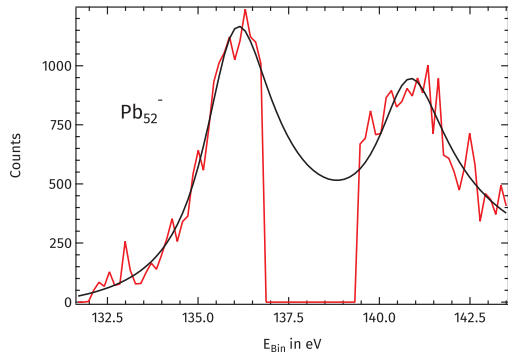
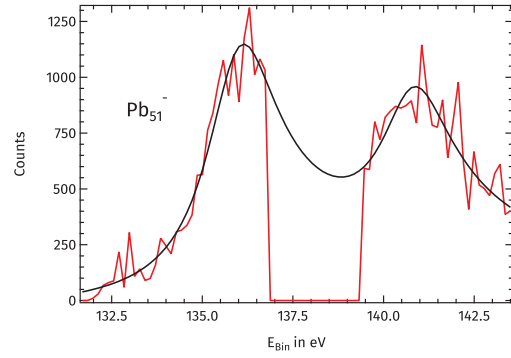
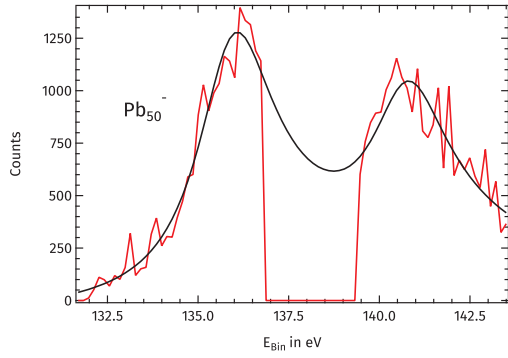
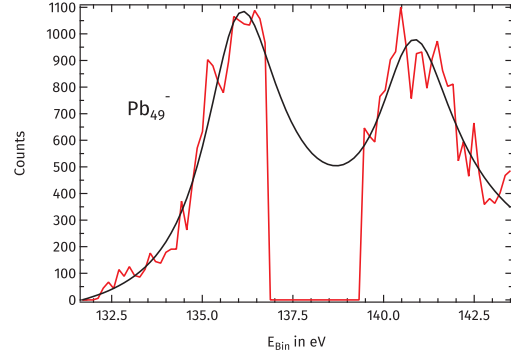
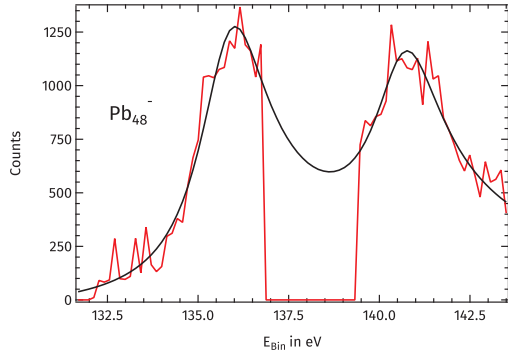
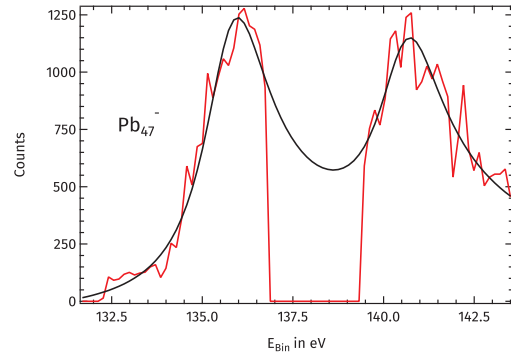
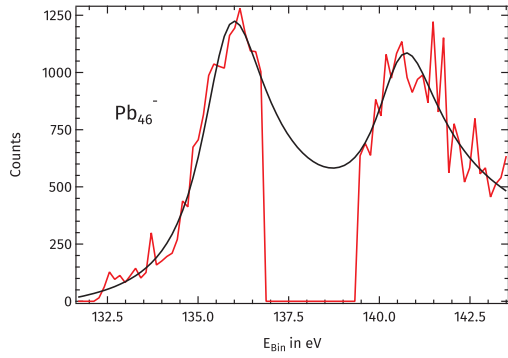


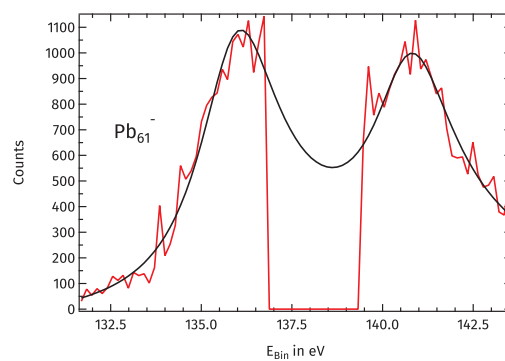
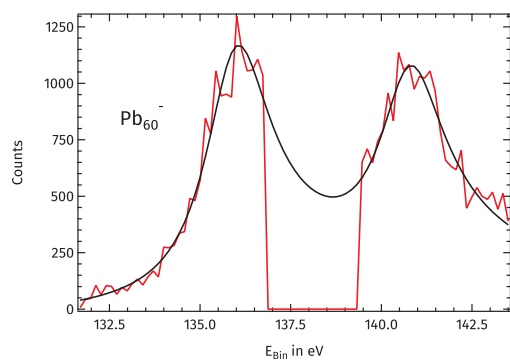
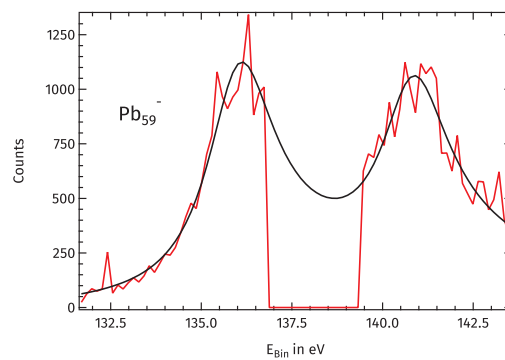
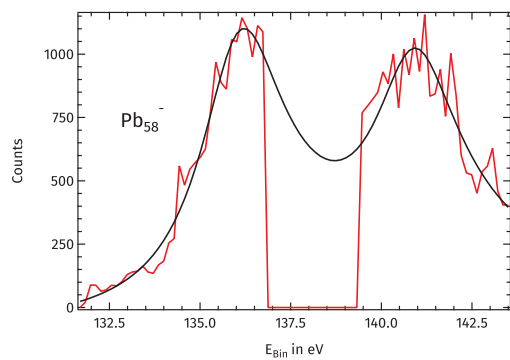
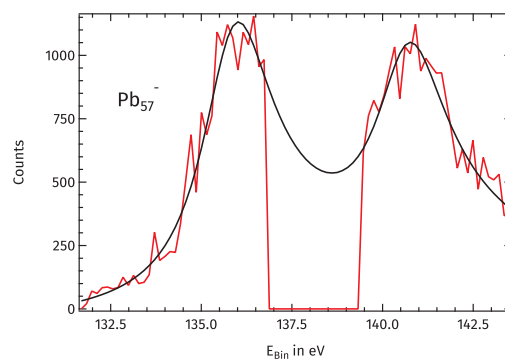
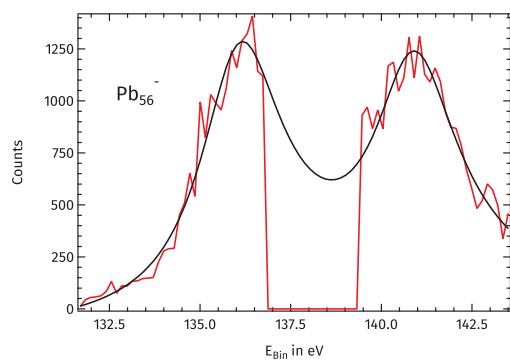
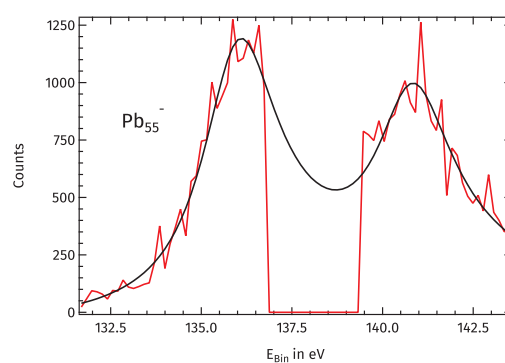
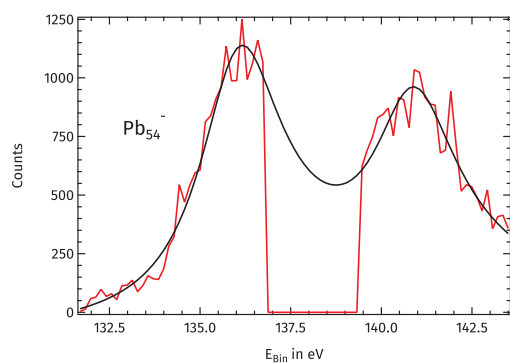


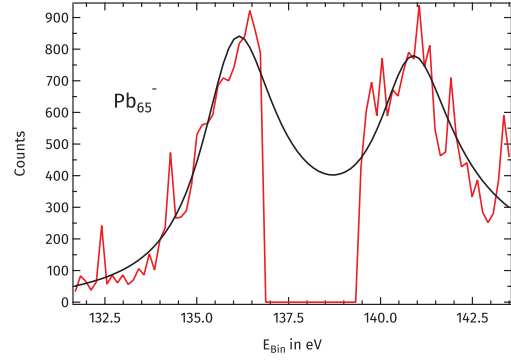
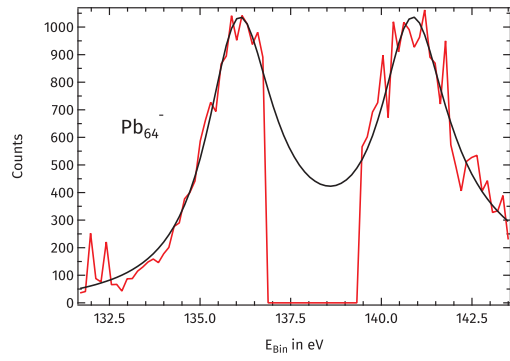
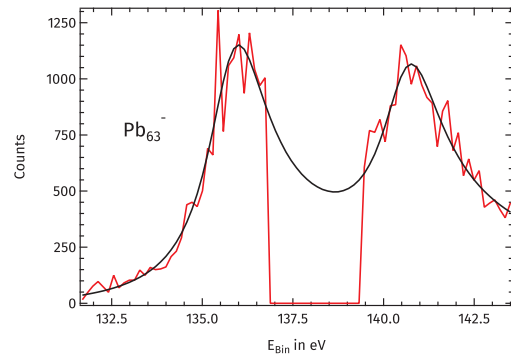
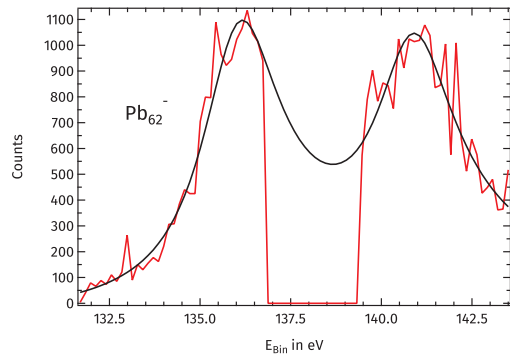




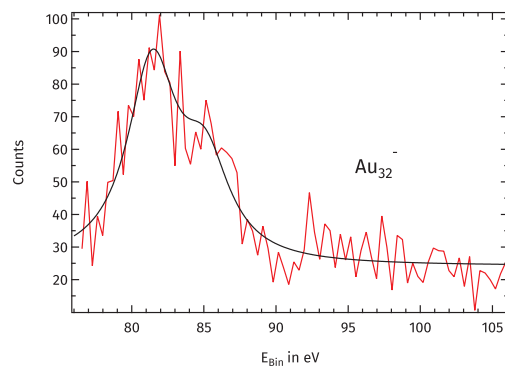
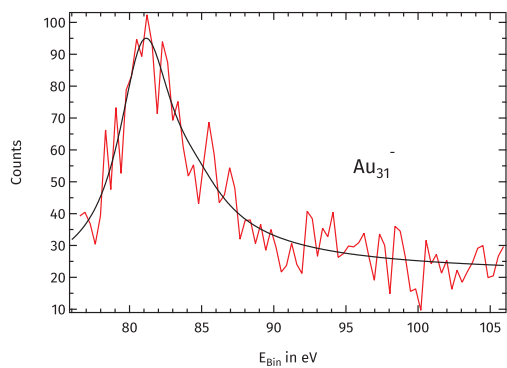
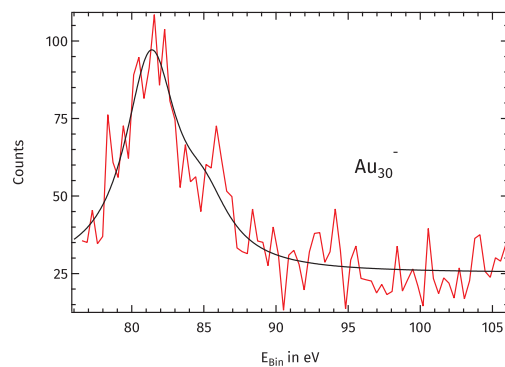
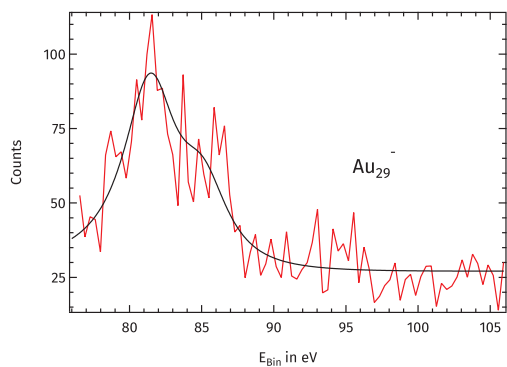
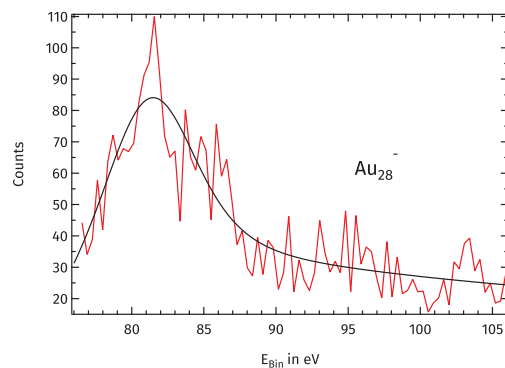
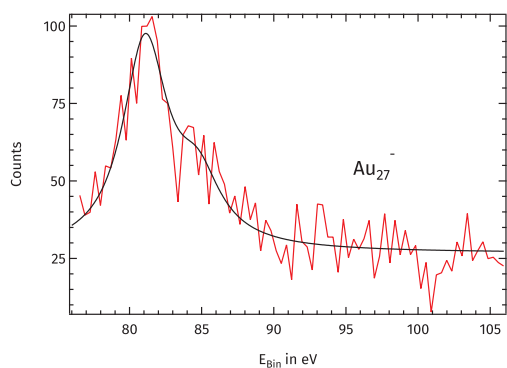
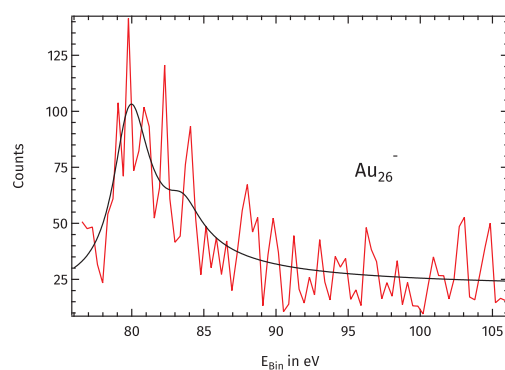
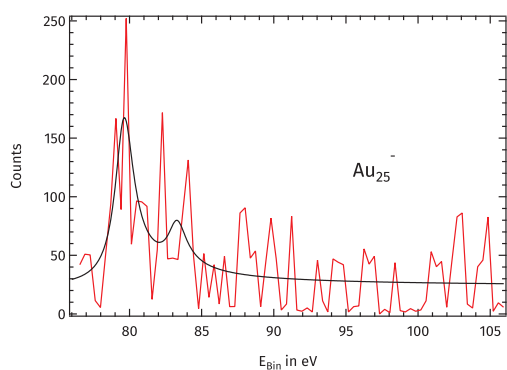


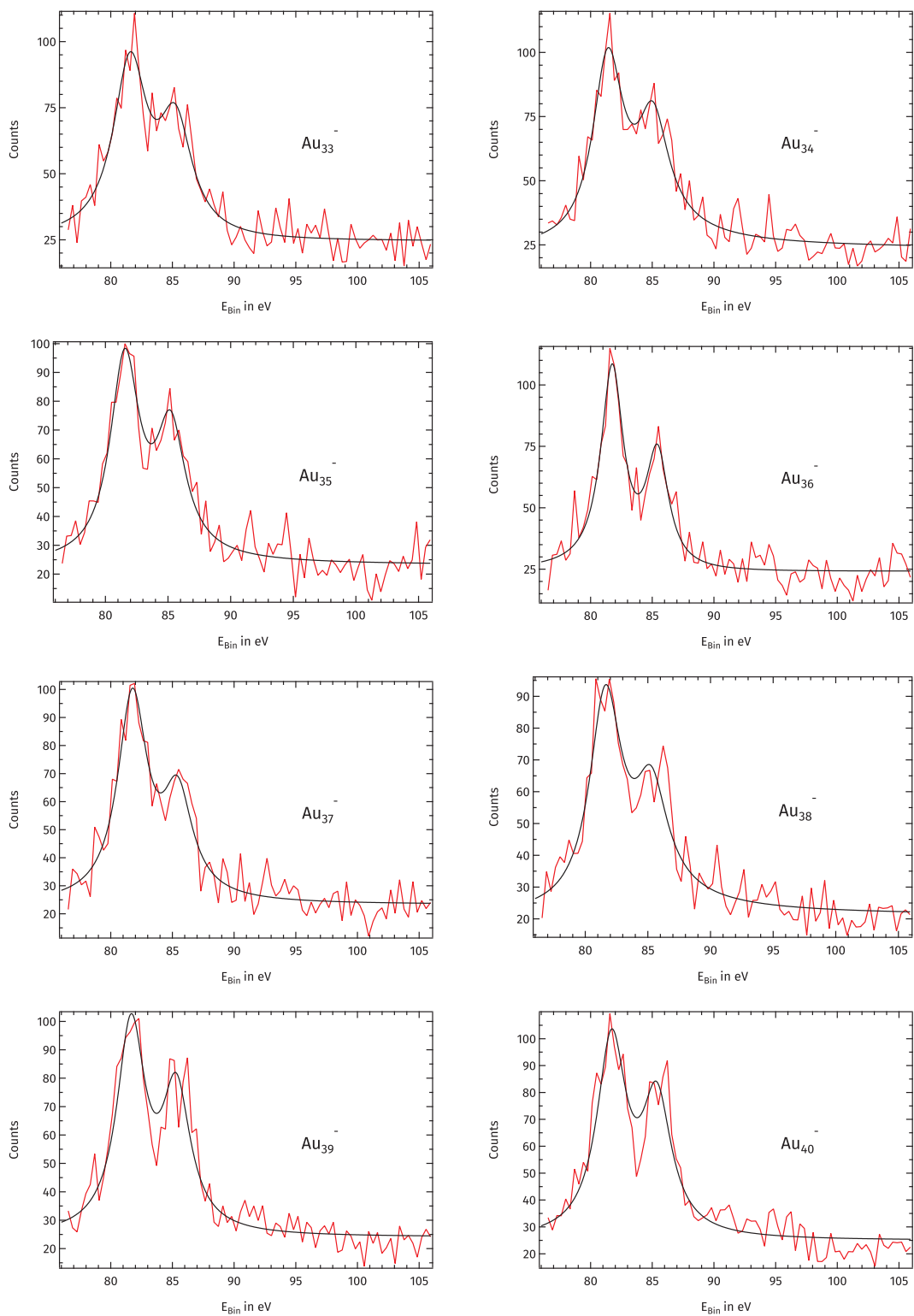


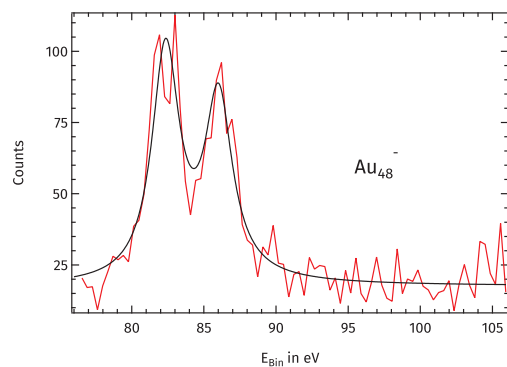
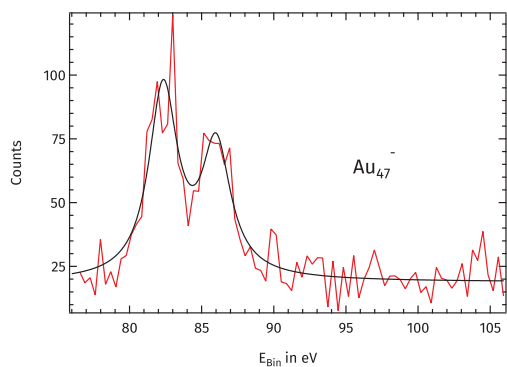
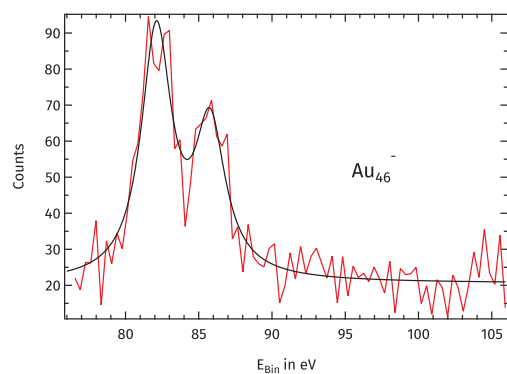
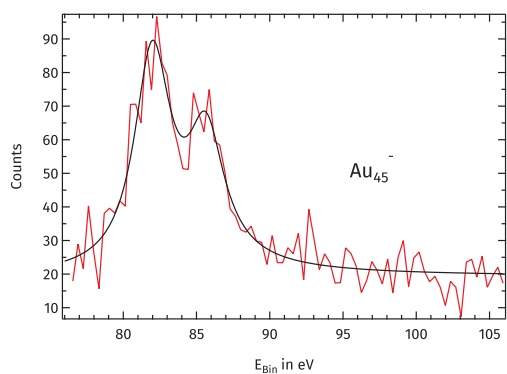
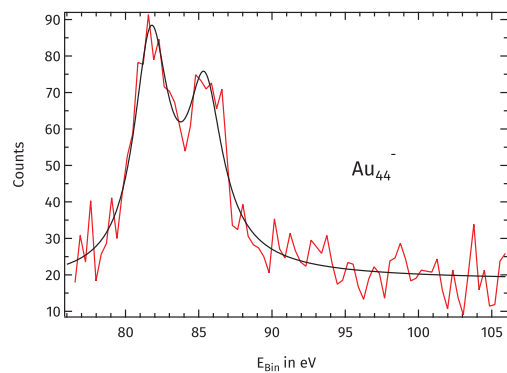
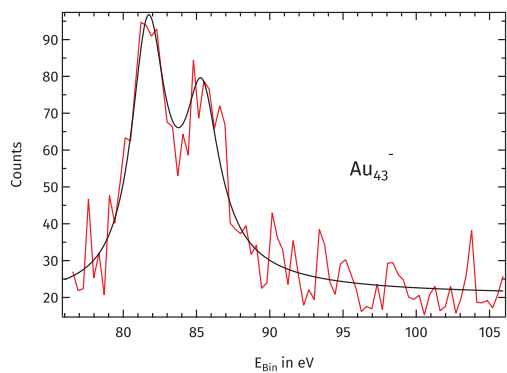
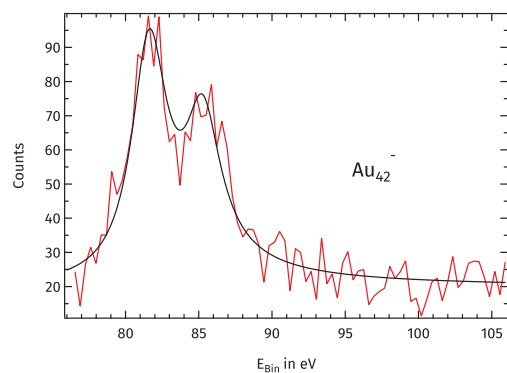
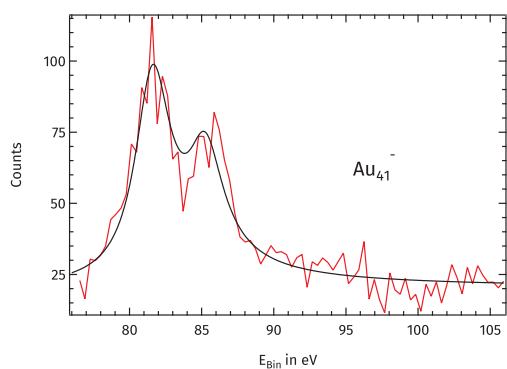


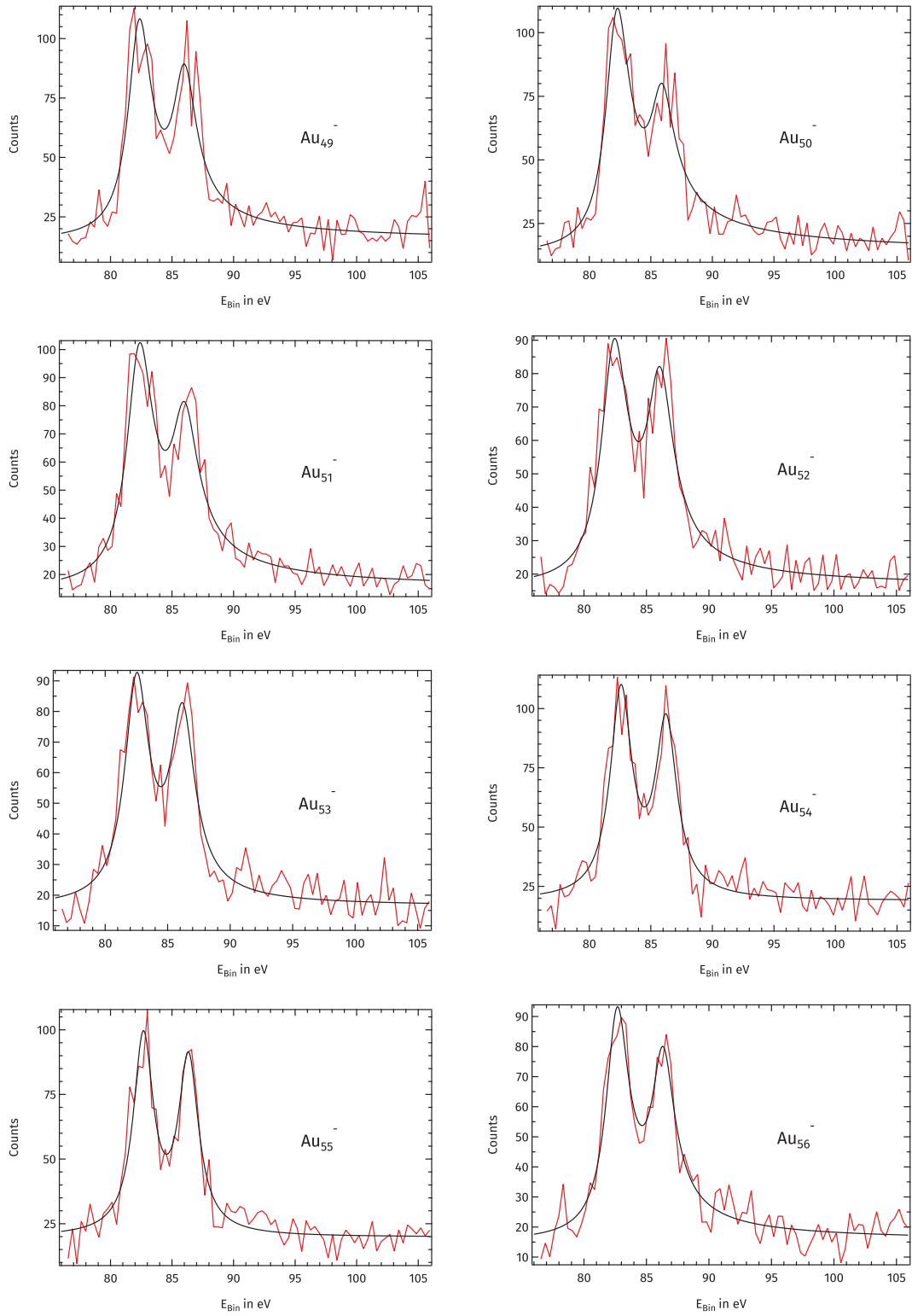


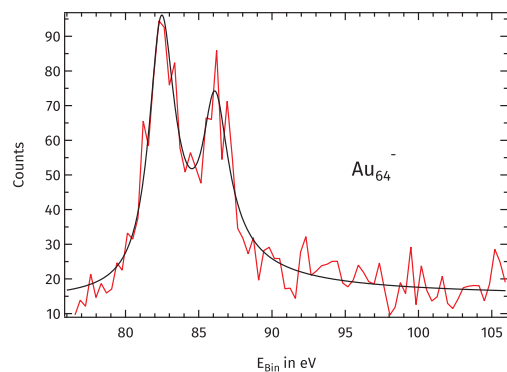
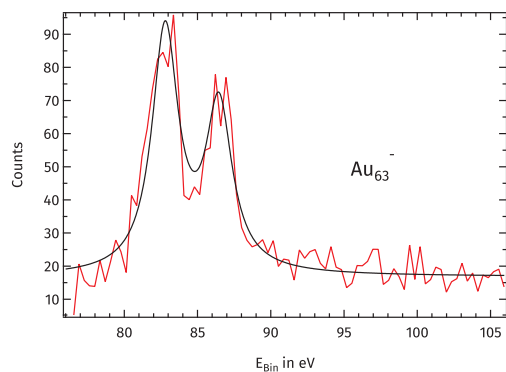
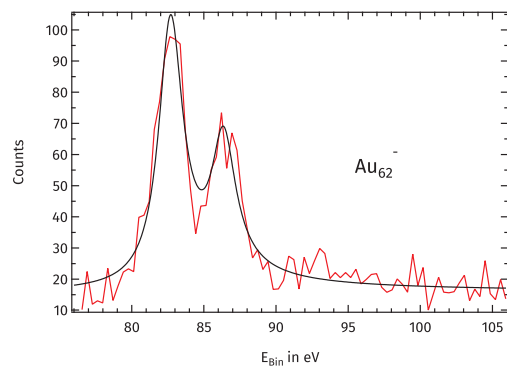
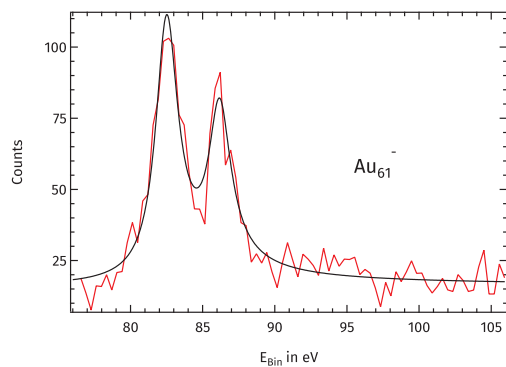
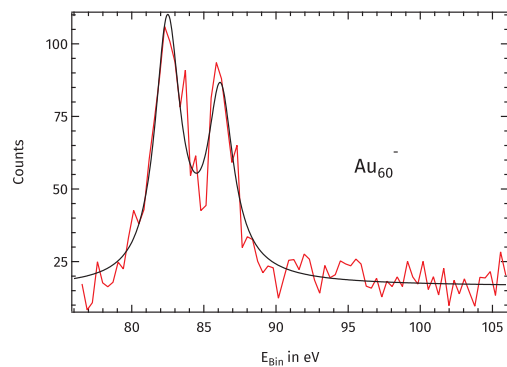
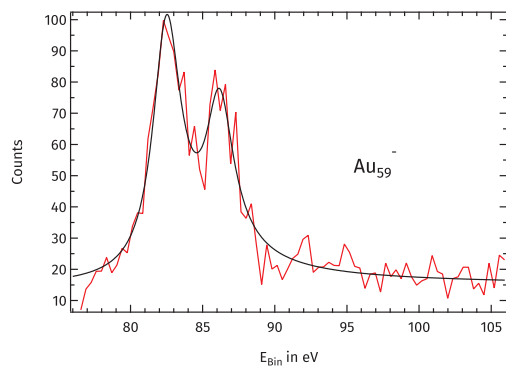
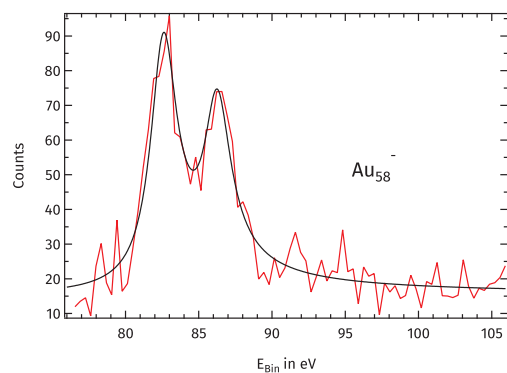
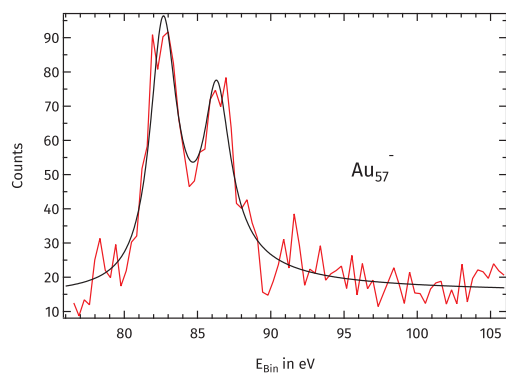
A.2. PE-SPEKTREN VON GOLDCLUSTER-ANIONEN

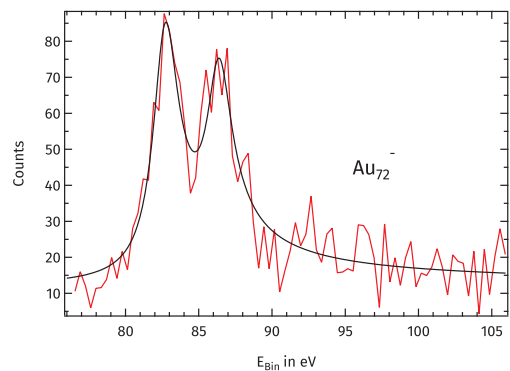
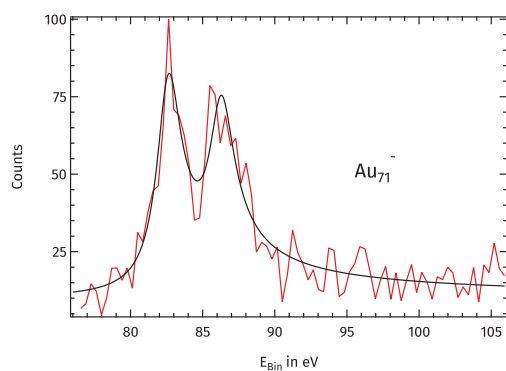
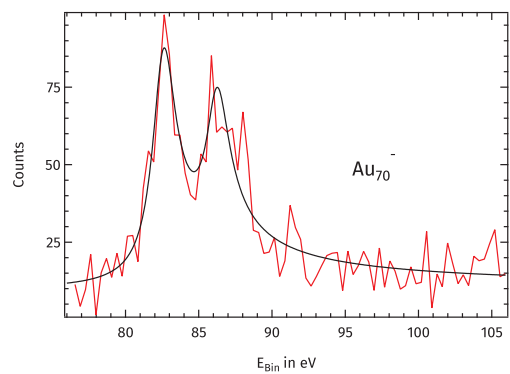
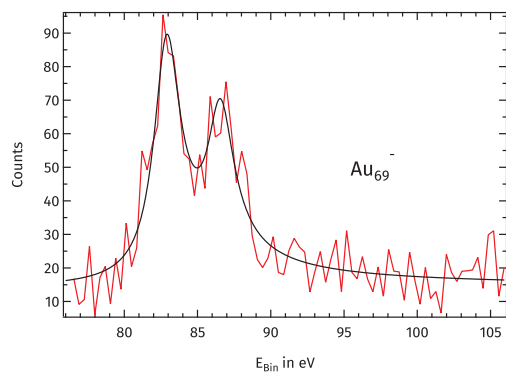
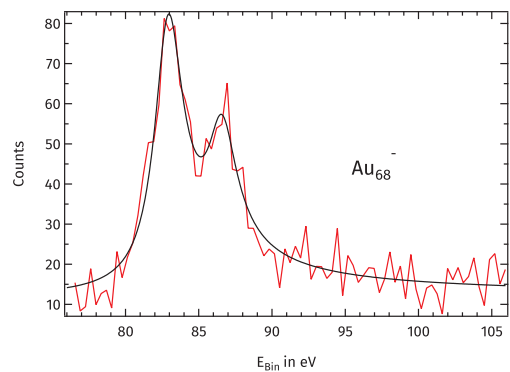
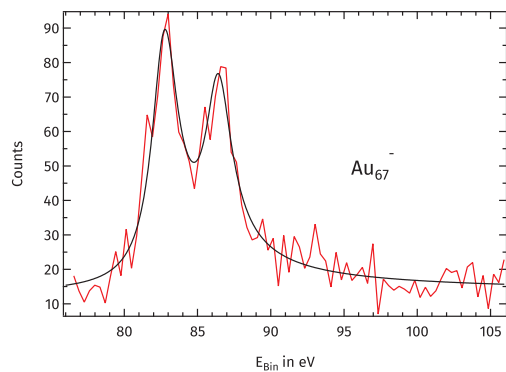
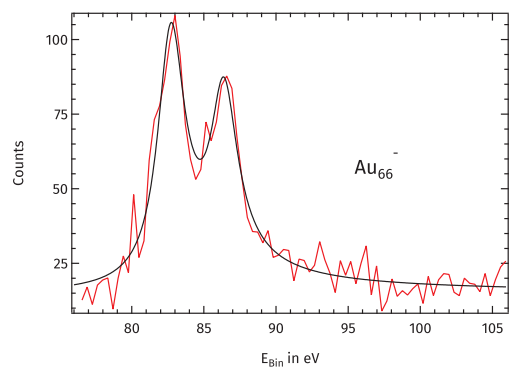
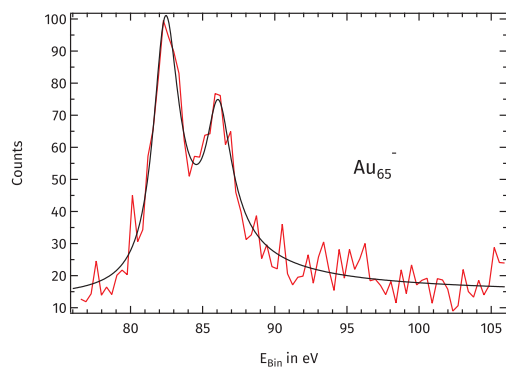


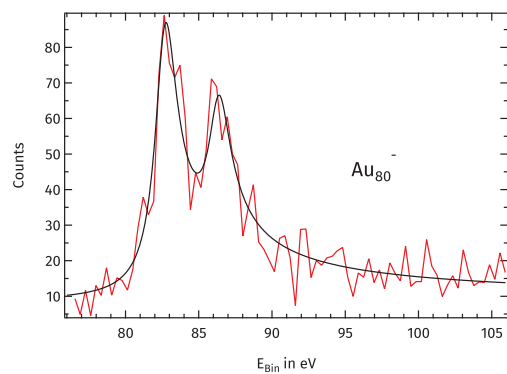
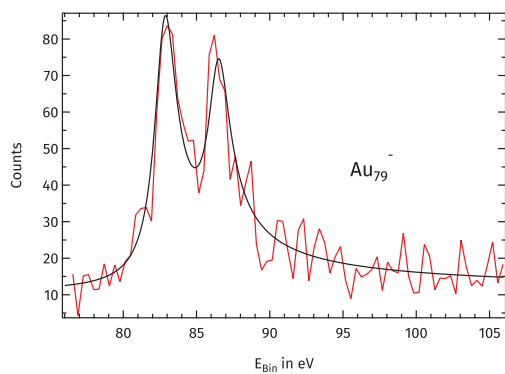
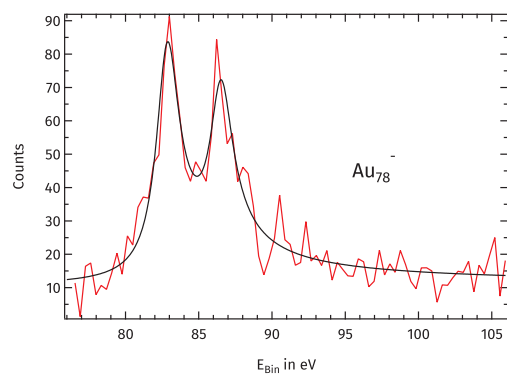
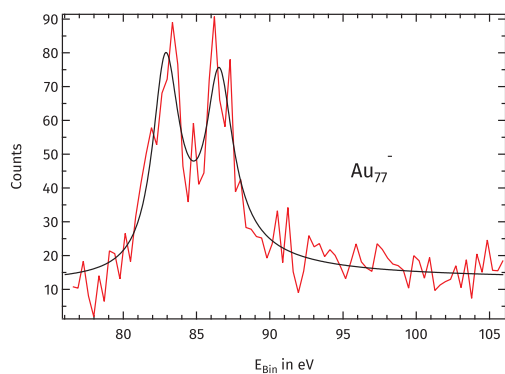
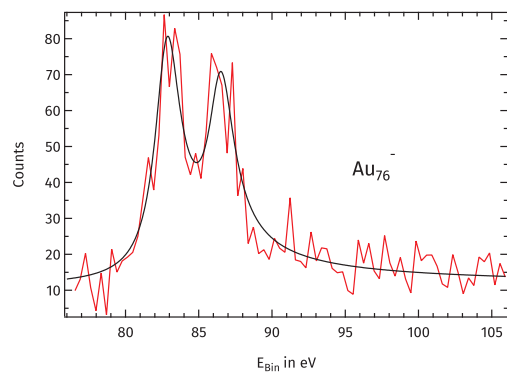
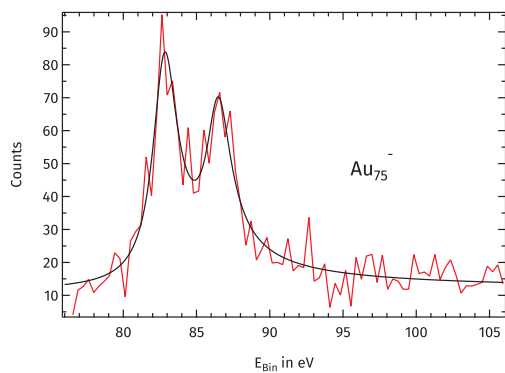
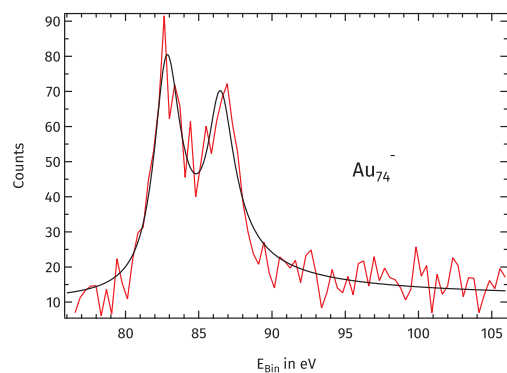
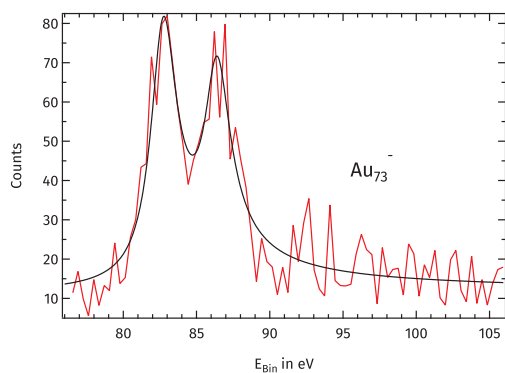


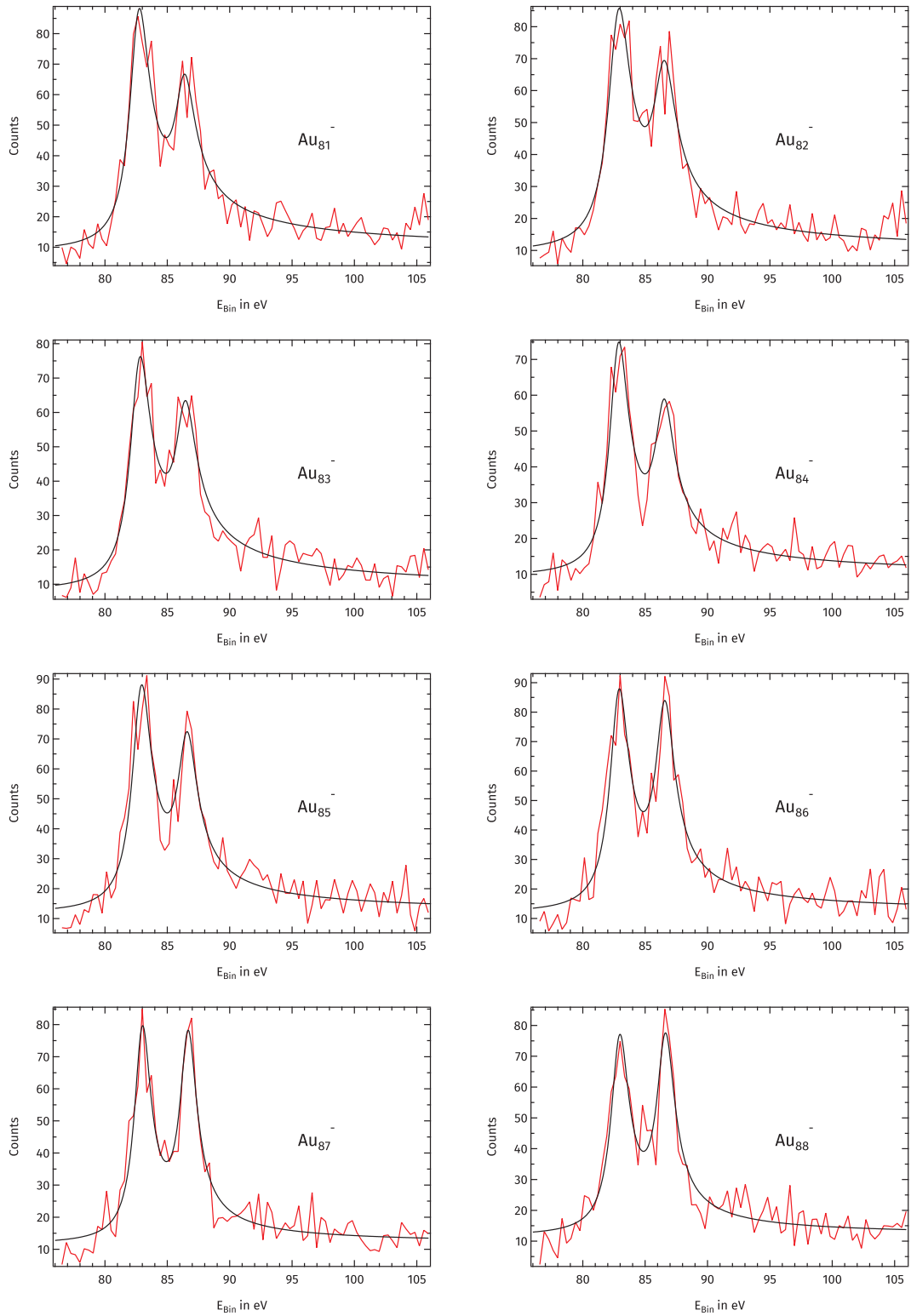


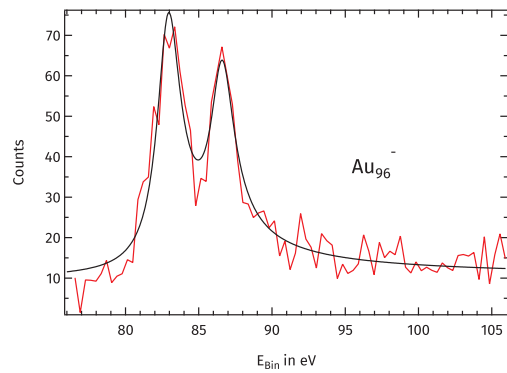
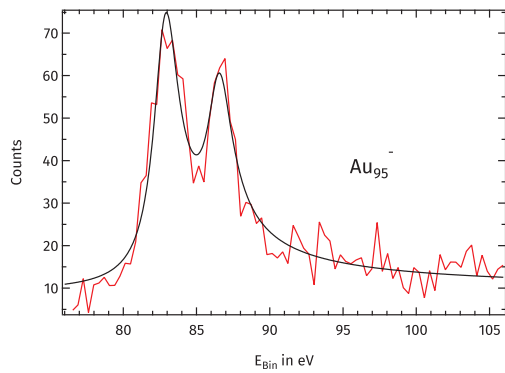
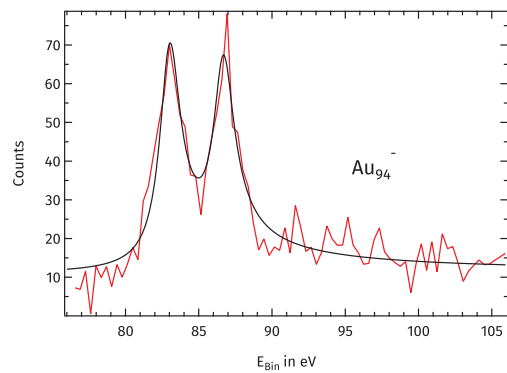
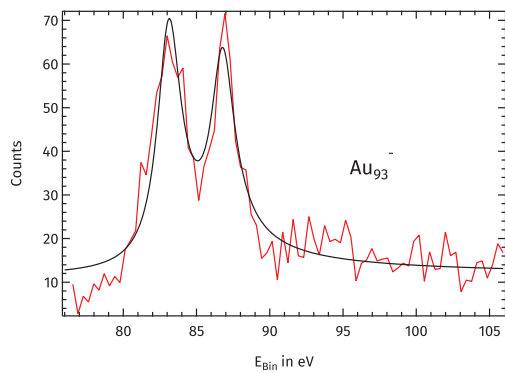
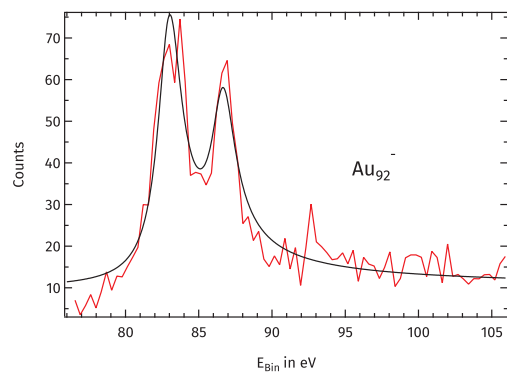
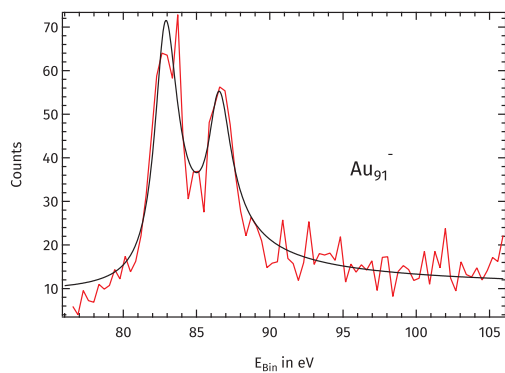
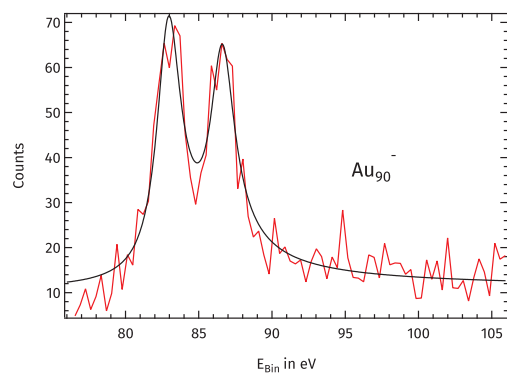
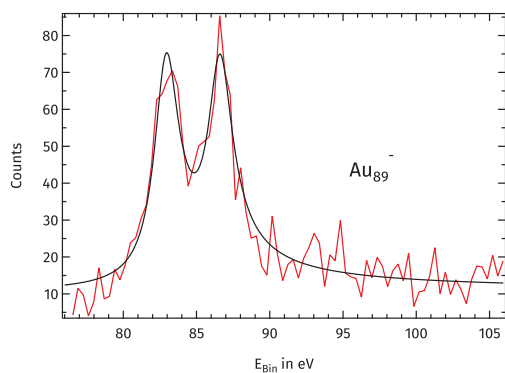


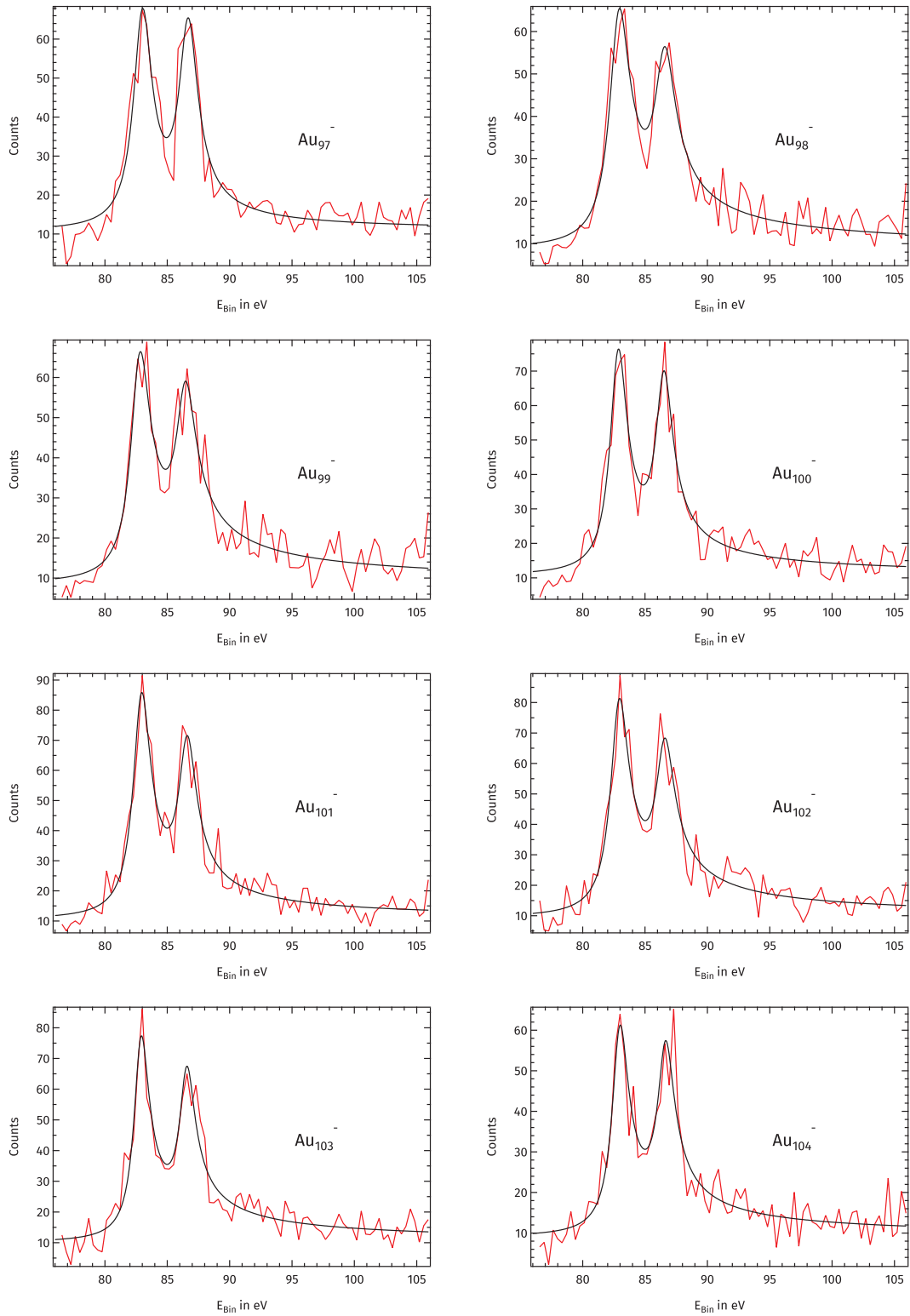


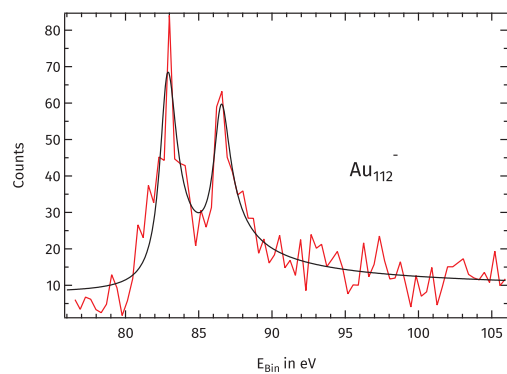
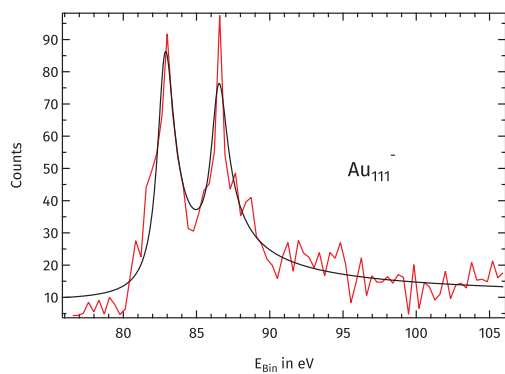
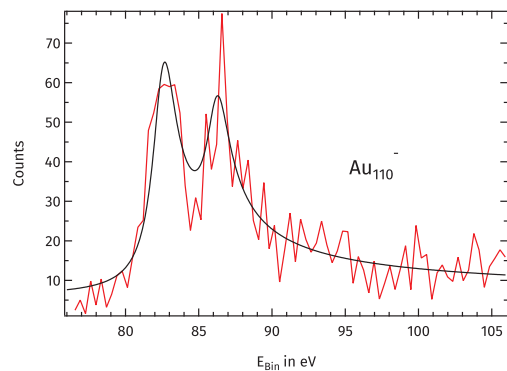
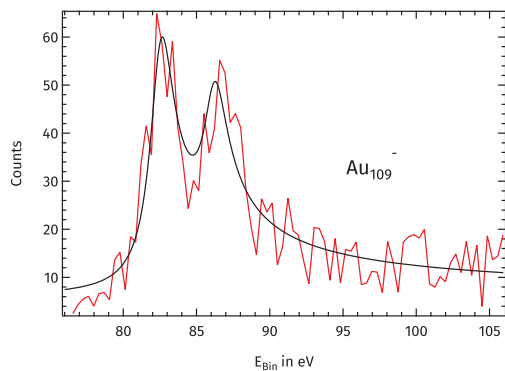
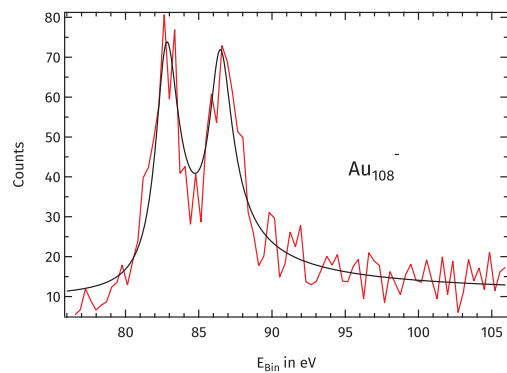
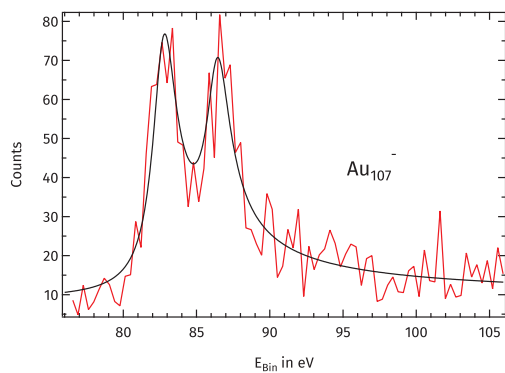
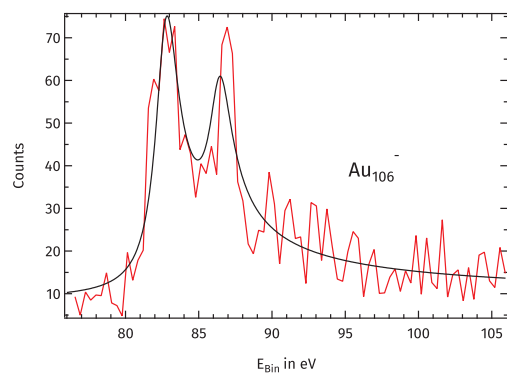
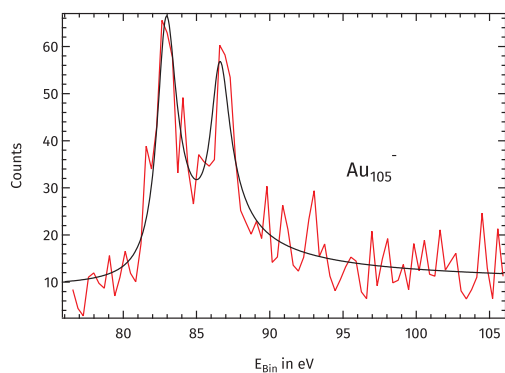


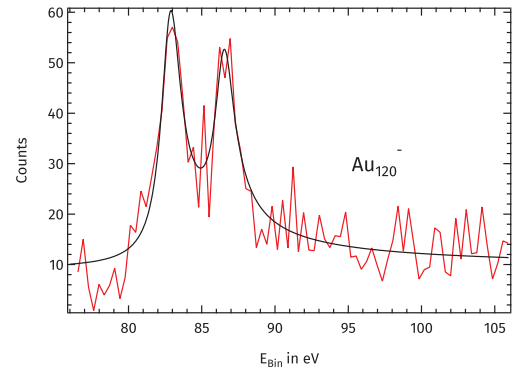
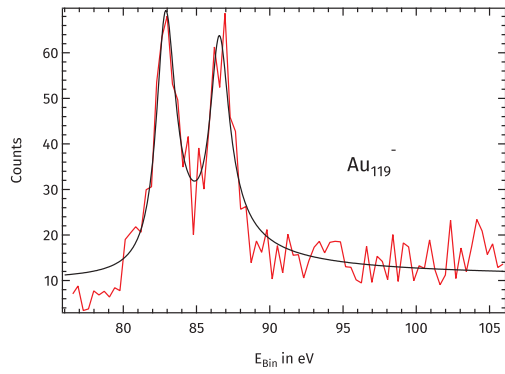
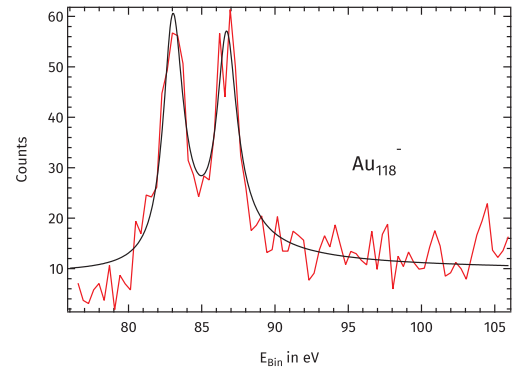
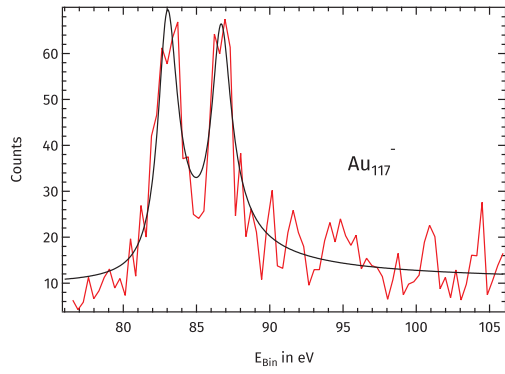
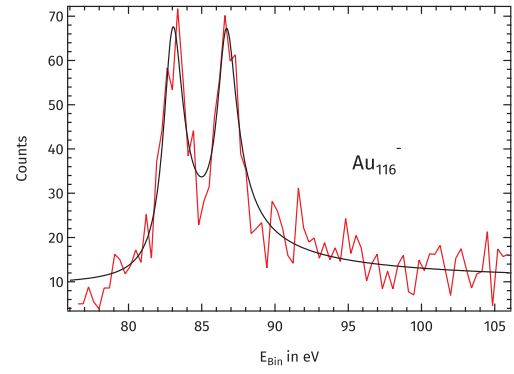
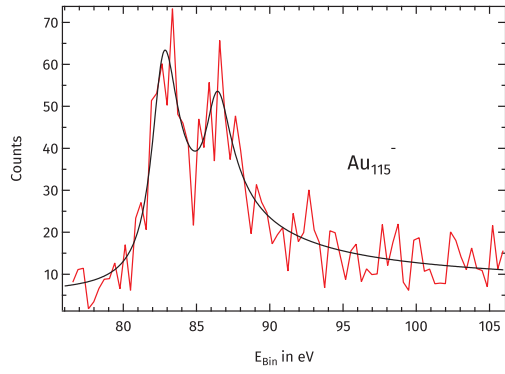
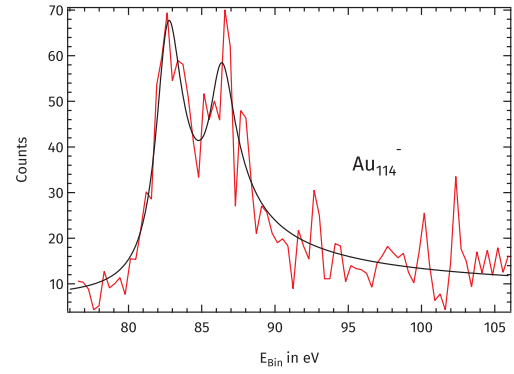
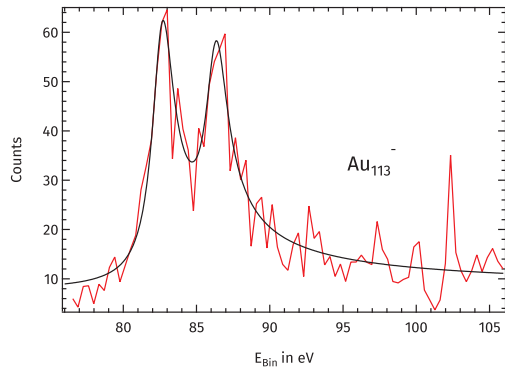


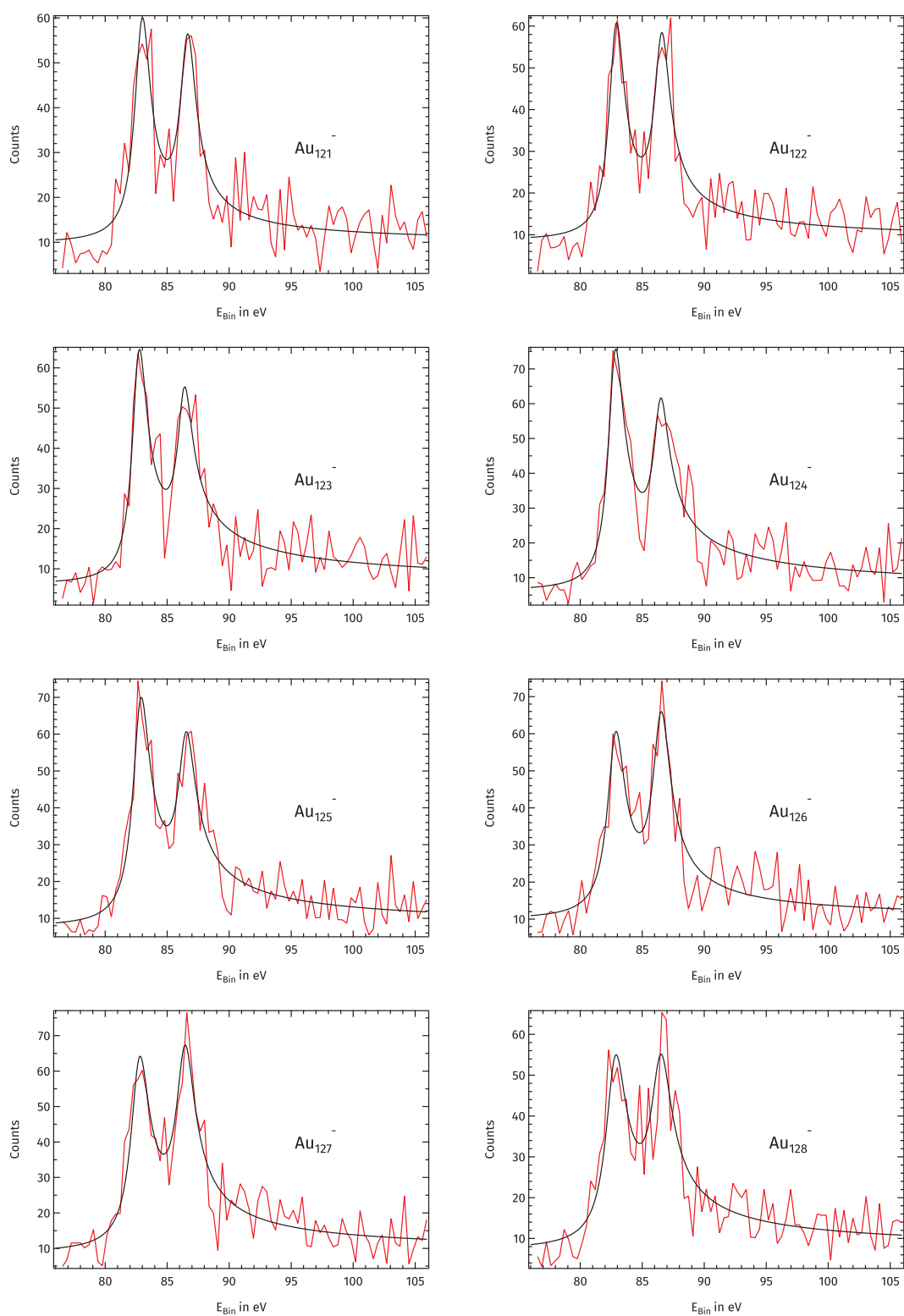


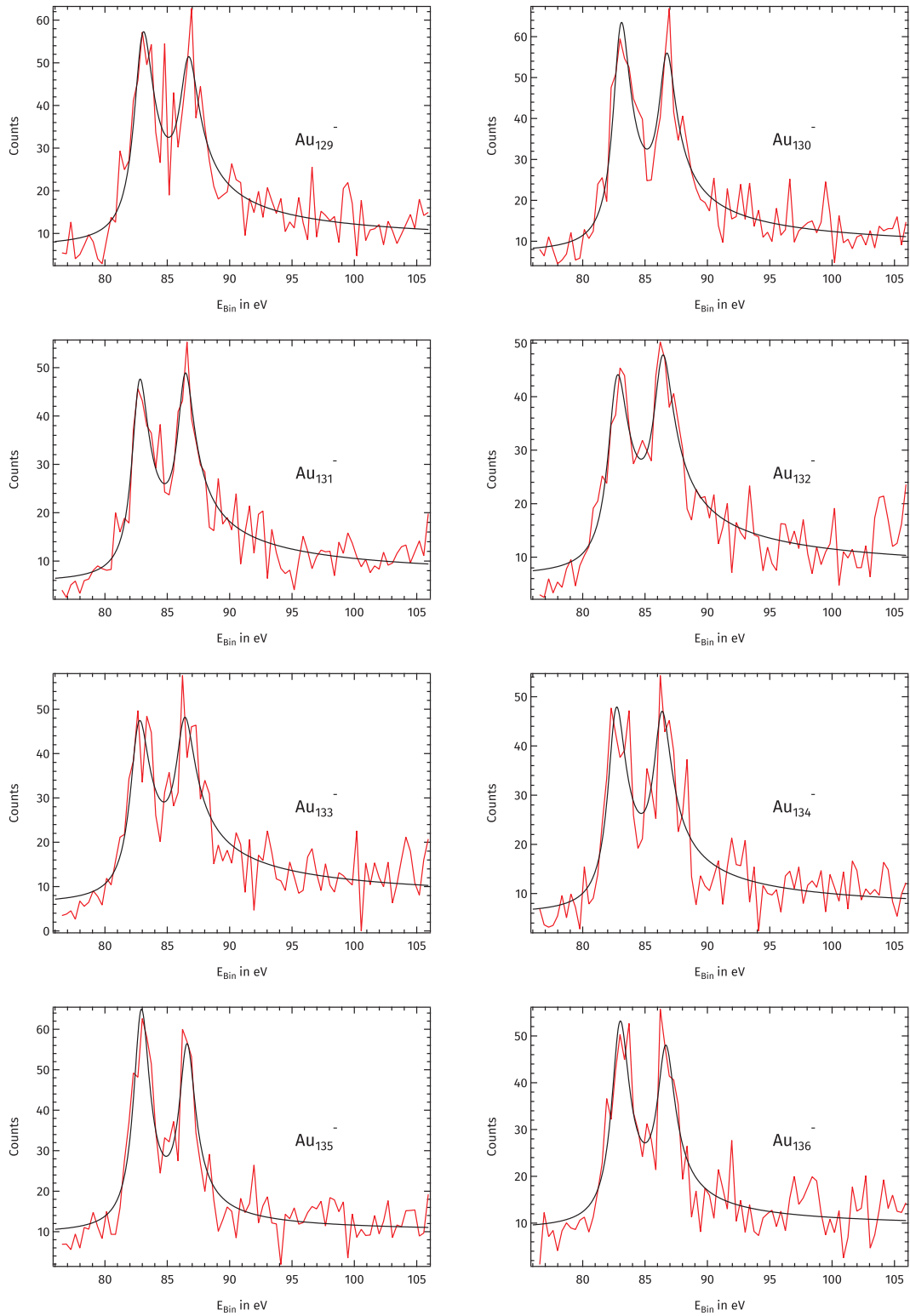


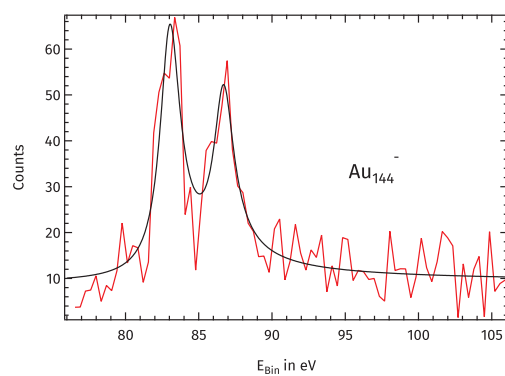
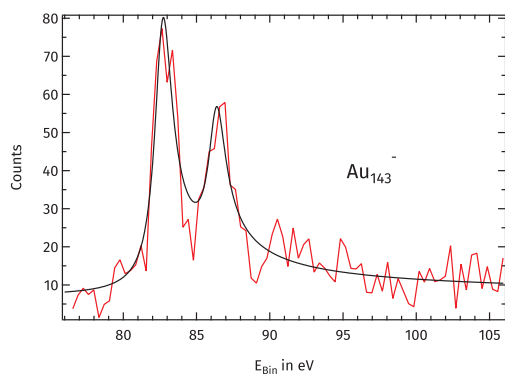
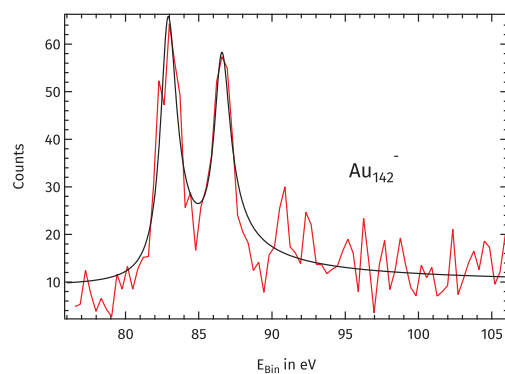
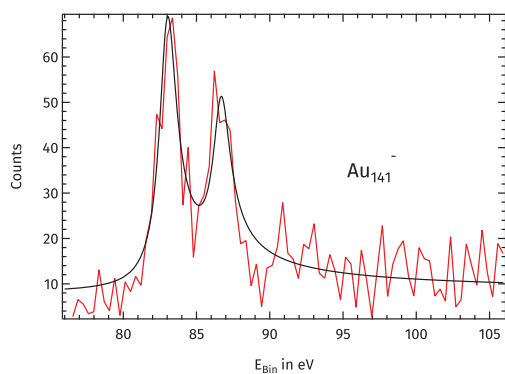
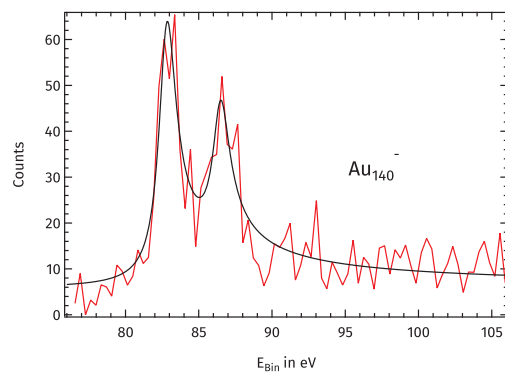
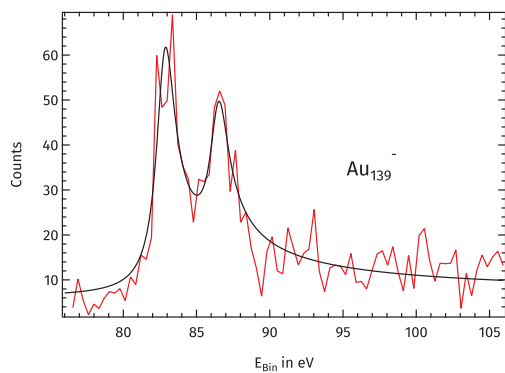
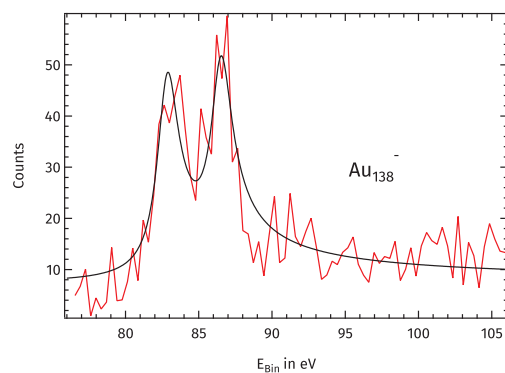
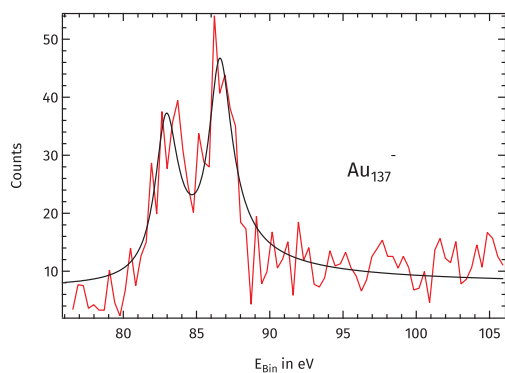


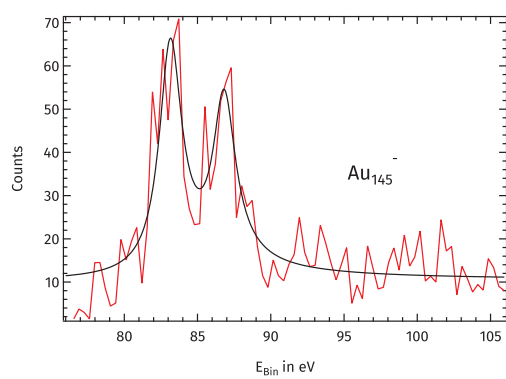












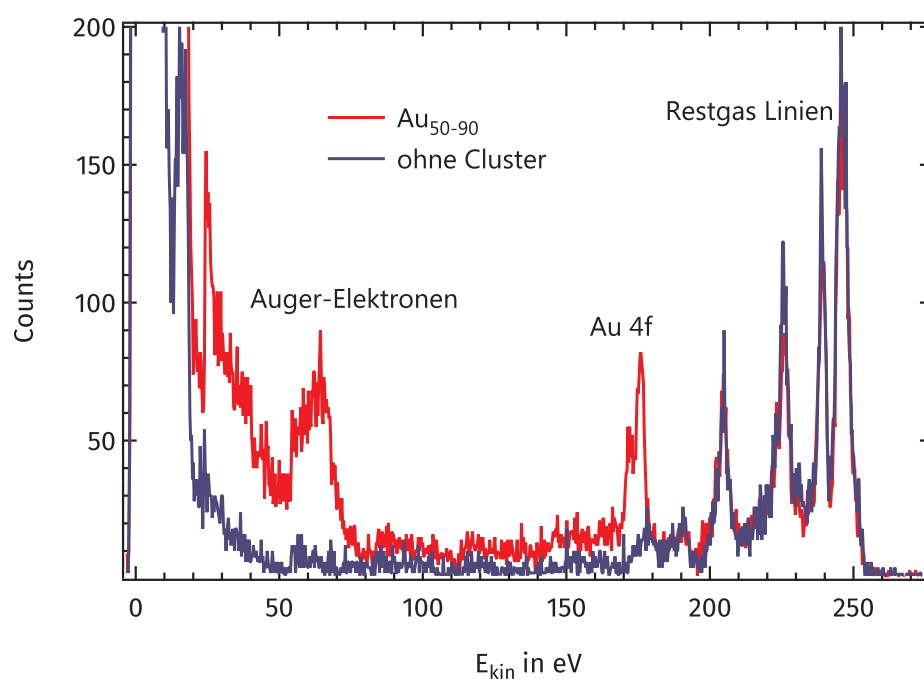


Abb. A.1: Messung des Gesamtspektrums mit und ohne Cluster. Aus der Differenz dieser beiden Messungen wurde das Spektrum gewonnen mit dem die Simulation verglichen wurde.

A.3. QUELLCODE SIMULATION

Hauptdatei (Simu.py):

```
1 #Simulation des Spektrum von GoldClustern
2
3 import math
4 import random
5 import time as time
6 import PyBib
7
8 Cluster={} #Die Clusterstartbedingungen und jedemenge Zähler für den
           einzelnen Cluster
9 Cluster['Cluster_N']=100 #Atome im Cluster
10 Cluster['M']=0 #Absolvierte Durchläufe
11 Cluster['N']=1000000 #1000000 #Durchläufe
12 Cluster['Auger']=1 #AugerEffekt Ein/Aus
13 Cluster['Plasmon']=1 #Plasmonverlust ein/aus
14 Cluster['PlasmonRate']=0.4
15 Cluster['AugerRate']=0.4
16 Cluster['rs']=0.15937 #rs von Gold
17 Cluster['Photon']=259 #PhotonEnergie
18 Cluster['FermiNiv']=0
19 Cluster['Start']=1
20 Cluster['Ladung']=-1 #StartLadung
21 Cluster['R_Cluster']=0.0 #Clusterradius wird errechnet
22 Cluster['ClEnerg']=0.0 #die im Cluster verbleibende Energie
23 Cluster['ElekDirekt']=0 #diekte Elektronen
24 Cluster['ElekDirektAuger']=0
25 Cluster['ElekIndirekt']=0 #indirekte elektronen
26 Cluster['ElekWeg']=0 #die emitierten Elektronen
27 Cluster['ElekTot']=0 #die Elektronen die es nicht mehr schaffen
28 #Cluster['Tiefe']=0 #Startpunkt kontrolle
29 Cluster['von']=0.0 #Spektrum von x eV Ekin
30 Cluster['bis']=270.0 #Spektrum bis x ev Ekin
31 Cluster['step']=0.1 #Spektrum Auflösung x in eV Ekin
32 Cluster['Add']=0.0
33
34
35
36 def SimuAu(Cluster,Spek,LadungsVert):
37     #Startet die Simulation des Spektrums
38     Cluster['R_Cluster']=Cluster['rs']*math.pow(Cluster['Cluster_N'],(1/3.))
           +0.053 #Wiegner Seiz Radius des clusters in nm
39     for i in range(Cluster['N']): #Schleife über alle durchläufe
40         Cluster['M']=i
41         Cluster['Ladung']=-1 #Ladung nach jedem Durchlauf wieder auf -1 (
           Anion)
42         SimuPhoton(Cluster,Spek)
43         if (Cluster['Ladung']+1)>=200:
44             print "Da_Stimmt_was_nicht"
```

```

45     else:
46         LadungsVert[(Cluster['Ladung']+1)]+=1
47
48 def SimuPhoton(Cluster1,Spek):
49     #Simuliert die entstehung des Primär Elektrons an einer beliebigen
       stelle
50     #und entscheidet ob 5/2 oder 7/2 inkl. Lorenz funk
51     elek=[PyBib.ElektronDic()] #Elektron wird Initalisiert
52     #Startpunkt im Clusterper Zufall:
53     R=Cluster['R_Cluster']
54     #if Cluster['N']>10000:
55     xyz=PyBib.Ort(R)
56     elek[0]['x']=xyz[0]; elek[0]['y']=xyz[1]; elek[0]['z']=xyz[2];
57     elek[0]['direkt']=0
58     eleka=elek[:] #Auger zeug
59     #zufällige Richtung des primärelektron (nicht ganz richtig):
60     elek[0]['vec_x']=random.uniform(-1,1)
61     elek[0]['vec_y']=random.uniform(-1,1)
62     elek[0]['vec_z']=random.uniform(-1,1)
63     h=PyBib.hypot(elek[0]['vec_x'], elek[0]['vec_y'], elek[0]['vec_z'],)
64     elek[0]['vec_x']/=h; elek[0]['vec_y']/=h; elek[0]['vec_z']/=h
65     IonisationsNiveau=random.uniform(0,5.199)
66     if IonisationsNiveau <=0.115: #5d6s
67         niveau=random.gauss(PyBib.Au5d_MC(), 1)
68         elek[0]['E_kin']=Cluster1['Photon']-niveau
69     elif IonisationsNiveau <=0.320: #5p
70         if random.uniform(0,2) <=1:
71             niveau=random.gauss(74.2, 1)
72             elek[0]['E_kin']=Cluster1['Photon']-niveau
73     else:
74         niveau=random.gauss(57.2, 1)
75         elek[0]['E_kin']=Cluster1['Photon']-niveau
76     elif IonisationsNiveau <=0.427: #5s
77         niveau=random.gauss(107.2, 1)
78         elek[0]['E_kin']=Cluster1['Photon']-niveau
79     else:
80         #Phototon auf 4f Niveau (Verhältniss 3:4)
81         if random.uniform(0,7) >4:
82             niveau=random.gauss(87.6, 1)#Au 4f 5/2 (mit Gemessener Peakbreite)
83             elek[0]['E_kin']=Cluster1['Photon']-niveau
84         else:
85             niveau=random.gauss(84, 1) #Au 4f 7/2 (mit Gemessener Peakbreite)
86             elek[0]['E_kin']=Cluster1['Photon']-niveau
87     #plasmon
88     if Cluster['Plasmon']==1:
89         while(1):
90             if (random.uniform(0,1)<Cluster['PlasmonRate']):
91                 plasmon=random.uniform(0,1)
92                 elek[0]['direkt']=2
93                 if plasmon<0.5:
94                     elek[0]['E_kin']-=random.gauss(2.7, 3)

```

```
95         else:
96             elek[0][ 'E_kin ' ]-=random.gauss(6.4,5)
97         else:
98             break
99     ElekStossSchleife(elek)
100
101     #Start des elektronenweges :
102     if Cluster[ 'Auger' ]==1:
103         if niveau>15:
104             if random.uniform(0,1)<Cluster[ 'AugerRate ' ]:
105                 auger(niveau, eleka)
106     #ElekStossSchleife(elek)
107
108
109 def auger(niveau, elek): #Augerprozess
110     #erstmal mit einem Niveau testen 5d
111     vec_x=random.uniform(-1,1);vec_y=random.uniform(-1,1);vec_z=random.
112         uniform(-1,1)
113     h=PyBib.hypot(elek[0][ 'vec_x ' ],elek[0][ 'vec_y ' ],elek[0][ 'vec_z ' ]);
114     elek[0][ 'vec_x ' ]/=h;elek[0][ 'vec_y ' ]/=h;elek[0][ 'vec_z ' ]/=h;
115
116     niveau2=PyBib.ww_eNiveau2(niveau-1)#Au5d_MC()#ww_eNiveau2(niveau-5)#
117         ww_eNiveau(niveau,2)
118     frei=niveau-niveau2 #Freiwerdende energie
119     if frei>6:
120         elek[0][ 'E_kin ' ]=frei-PyBib.ww_eNiveau2(frei-0.1)#Au5d_MC()#ww_eNiveau2
121             (frei-0.1)
122         elek[0][ 'direkt ' ]=1
123         #print 'Ursprung: ',niveau, ' Niveau: ',niveau2, ' Frei: ',frei, ' Ekin:
124             ', E_kin
125         if (elek[0][ 'E_kin ' ]>0.2):
126             if Cluster[ 'Plasmon' ]==1:
127                 while(1):
128                     if (random.uniform(0,1)<Cluster[ 'PlasmonRate ' ]):
129                         plasmon=random.uniform(0,1)
130                         elek[0][ 'direkt ' ]=2
131                         if plasmon<0.5:
132                             elek[0][ 'E_kin ' ]-=random.gauss(2.7,3)
133                         else:
134                             elek[0][ 'E_kin ' ]-=random.gauss(6.4,5)
135                     else:
136                         break
137                 ElekStossSchleife(elek)
138             #ElekStossRekursiv(elek)
139
140
141 def InsSpektrum(E_kin): #Das emmitierte elektron im Spektrum zählen
142     if (E_kin<269):
143         Stelle=int((E_kin-Cluster[ 'von ' ])/Cluster[ 'step ' ])
144         Spektrum[ Stelle ]+=1
145
146
147
```

```

142
143 def ElekStossSchleife(elek):
144     i=0;
145     while(1):
146         KugMet=PyBib.Metallkugel_Rechnung(Cluster['Ladung'],Cluster['R_Cluster'
147         ])
148         #print Cluster['M'],i, KugMet, Cluster['Ladung'], elek[i]['E_kin'],
149         Cluster['ElektTot'],Cluster['ClEnerg']
150         #k+=1
151         if (elek[i]['E_kin']<=KugMet) or (elek[i]['E_kin']<6.5):
152             Cluster['ElektTot']+=1
153             Cluster['ClEnerg']+=elek[i]['E_kin']
154             del elek[i]
155         else:
156             #berechnung neuer Ort
157             xyz=PyBib.NeuerOrt(elek[i]['x'],elek[i]['y'],elek[i]['z'],elek[i]['
158             vec_x'],elek[i]['vec_y'],elek[i]['vec_z'],elek[i]['E_kin'])
159             elek[i]['x']=xyz[0];elek[i]['y']=xyz[1];elek[i]['z']=xyz[2];
160             Distanz=PyBib.hypot(elek[i]['x'],elek[i]['y'],elek[i]['z'])
161             if Cluster['R_Cluster']<Distanz: #Elektron draußen?
162                 InsSpektrum(elek[i]['E_kin']-KugMet) #ab ins Spektrum
163                 Cluster['ElekWeg']+=1
164                 Cluster['Ladung']+=1
165                 if elek[i]['direkt']==0:
166                     Cluster['ElekDirekt']+=1 #diekte Elektronen
167                 elif elek[i]['direkt']==1:
168                     Cluster['ElekDirektAuger']+=1
169                 elif elek[i]['direkt']==2:
170                     Cluster['ElekIndirekt']+=1 #indirektes Elektron
171                 else:
172                     print "Fehler"
173                     #elektron Löschen
174                     del elek[i]
175             else: #Elektron ist noch im Cluster!
176                 if elek[i]['E_kin']>58:
177                     nE_kin=elek[i]['E_kin']-PyBib.wv_eNiveau2(elek[i]['E_kin'])
178                 else:
179                     nE_kin=elek[i]['E_kin']-PyBib.Au5d_MC2(elek[i]['E_kin'])
180                 e2=PyBib.ElektronDic()
181                 e2['x']=elek[i]['x'];e2['y']=elek[i]['y'];e2['z']=elek[i]['z']
182                 e2['direkt']=2
183                 elek[i]['direkt']=2
184                 #xyz=[0.0]*8
185                 xyz=PyBib.NeuerWinkel(elek[i]['vec_x'],elek[i]['vec_y'],elek[i]['
186                 vec_z'],nE_kin)
187
188                 elek[i]['vec_x']=xyz[0];elek[i]['vec_y']=xyz[1];elek[i]['vec_z']=
189                 xyz[2];elek[i]['E_kin']=xyz[3]
190                 e2['vec_x']=xyz[4];e2['vec_y']=xyz[5];e2['vec_z']=xyz[6];e2['E_kin'
191                 ]=xyz[7]
192                 elek.append(e2)
193     if len(elek)==0:

```

```
188         break
189     if (i+1)<len(elek):
190         i +=1
191     else:
192         i=0
193
194
195
196 def savetxt(testout, array):
197     f = open(testout, 'w')
198     for item in array:
199         f.write("%s\n" % item)
200     f.closed
201
202
203 t1=time.time()
204
205 #for a in range(ArrayDimension):
206 # SpektrumX[a]=a*0.1
207 ArrayDimension=int((Cluster['bis']-Cluster['von'])/Cluster['step'])
208 Spektrum=[0.0]*ArrayDimension
209 SpektrumX=[0.0]*ArrayDimension
210 LadungsVert=[0.0]*50
211 Alles=[]
212
213 random.seed()
214 if Cluster['Start']==1:
215
216     ClusterGr=[10,20,30,40,50,60,70,80,90]
217     #ClusterGr2=[-1.0,-0.5,0.0,0.5,1]
218     ClusterGr2=[]
219     for a in range(8,14,1):
220         for b in ClusterGr:
221             ClusterGr2.append(b*10**a)
222     #print ClusterGr2
223     k=0
224     for a in ClusterGr2:
225         #break;
226         t3=time.time()
227         Cluster['Cluster_N']=a
228         Cluster['Ladung']=-1
229         Spektrum=[0.0]*ArrayDimension
230         LadungsVert=[0.0]*250
231         Cluster['R_Cluster']=Cluster['rs']*math.pow(Cluster['Cluster_N'],(1/3.)
232             )+0.053
233         SimuAu(Cluster, Spektrum, LadungsVert)
234         testout='NeuClusterSpektrum'+str(Cluster['Cluster_N'])
235         savetxt(testout, Spektrum)
236         testout='NeuClusterLadung'+str(Cluster['Cluster_N'])
237         savetxt(testout, LadungsVert)
238         t4=time.time()
```

```

238     Alles.append([])
239     Alles[k].append(Cluster['Cluster_N']) #Atome im Cluster
240     Alles[k].append(Cluster['R_Cluster']) #Clusterradius
241     Alles[k].append(Cluster['ClEnerg']/float(Cluster['N'])) #die im Cluster
        verbleibende Energie
242     Alles[k].append(Cluster['ElekDirekt']/float(Cluster['N'])) #diekte
        Elektronen
243     Alles[k].append(Cluster['ElekDirektAuger']/float(Cluster['N']))
244     Alles[k].append(Cluster['ElekIndirekt']/float(Cluster['N'])) #
        indirekte elektronen
245     Alles[k].append(Cluster['ElekWeg']/float(Cluster['N'])) #die emitierten
        Elektronen
246     Alles[k].append(Cluster['ElekTot']/float(Cluster['N'])) #die Elektronen
        die es nicht mehr schaffen
247     Alles[k].append(round((t4-t3)/60,2))
248     #Cluster['Cluster_N']=0 #Atome im Cluster Zurücksetzen
249     Cluster['R_Cluster']=0 #Clusterradius Zurücksetzen
250     Cluster['ClEnerg']=0 #die im Cluster verbleibende Energie Zurücksetzen
251     Cluster['ElekDirekt']=0 #diekte Elektronen Zurücksetzen
252     Cluster['ElekIndirekt']=0 #indirekte elektronen Zurücksetzen
253     Cluster['ElekDirektAuger']=0
254     Cluster['ElekWeg']=0 #die emitierten Elektronen Zurücksetzen
255     Cluster['ElekTot']=0 #die Elektronen die es nicht mehr schaffen
        Zurücksetzen
256     k+=1
257     t4=time.time()
258     print "Cluster_",Cluster['Cluster_N'],",",_,", round((t4-t3)/60,2),"_"min"
259     testout='Neu2AllesZusatz'
260     savetxt(testout, Alles)
261
262
263     t2=time.time()
264     print (t2-t1)/60
265
266     if Cluster['Start']==2:
267         for a in range(10):
268             a-=1
269             print a, Metallkugel_Rechnung(a,2)
270     if Cluster['Start']==3:
271         t1=time.time()
272         Cluster['R_Cluster']=Cluster['rs']*Cluster['Cluster_N']**(1/3.)+0.05
273         ArrayDimension=int((Cluster['bis']-Cluster['von'])/Cluster['step'])
274         Spektrum=[0]*ArrayDimension
275         LadungsVert=[0.0]*250
276         random.seed()
277         SimuAu(Cluster, Spektrum, LadungsVert)
278         testout='TestCluster'+str(Cluster['Cluster_N'])
279         savetxt(testout, Spektrum)
280         t2=time.time()
281         print (t2-t1)/60
282         print 'Ladung_', Cluster['Ladung']

```

```
283 print 'Elektronen_Weg_(Pro_Cluster)',(Cluster['ElekWeg']/float(Cluster['N'  
    ']))  
284 print 'Elektronen_Tot_(Pro_Cluster)',Cluster['ElekTot']/float(Cluster['N'  
    '])  
285 print 'Energie_im_Cluster_(Pro_Cluster)',Cluster['ClEnerg']/Cluster['N']  
286 if Cluster['Start']==4:  
287     ArrayDimension=int((Cluster['bis']-Cluster['von'])/Cluster['step'])  
288     Spektrum=[0]*ArrayDimension  
289     LadungsVert=[0.0]*50  
290     Cluster['Cluster_N']=50  
291     random.seed()  
292     #Wiegner Seiz Radius des clusters in nm  
293     for i in range(Cluster['N']): #Schleife über alle durchläufe  
294         Cluster['M']=i  
295         Cluster['Ladung']=-1 #Ladung nach jedem Durchlauf wieder auf -1 (  
            Anion)  
296         Cluster['Cluster_N']+=1  
297         if Cluster['Cluster_N']==91:  
298             Cluster['Cluster_N']=50  
299             Cluster['R_Cluster']=Cluster['rs']*Cluster['Cluster_N']**(1/3.)+0.053  
300             SimuPhoton(Cluster,Spektrum)  
301         LadungsVert[(Cluster['Ladung']+1)]+=1  
302         testout='TestCluster50-90Final.txt'  
303         savetxt(testout, Spektrum)  
304         print Cluster['Ladung']  
305         t2=time.time()  
306         print (t2-t1)/60  
307         print 'Elektronen_Weg_(Pro_Cluster)',(Cluster['ElekWeg']/float(Cluster['N'  
            ']))  
308         print 'Elektronen_Tot_(Pro_Cluster)',Cluster['ElekTot']/float(Cluster['N'  
            '])  
309         print 'Energie_im_Cluster_(Pro_Cluster)',Cluster['ClEnerg']/Cluster['N']
```

Bibliothek PyBib.py:

```
1 import math  
2 import random  
3  
4 def hypot(x,y,z):  
5     return math.sqrt(math.pow(x,2)+math.pow(y,2)+math.pow(z,2))  
6  
7 def NeuerWinkel(vecX,vecY,vecZ,e_kinN):  
8     xyz=[0.0]*8  
9     verteil=math.sqrt(random.uniform(0,1))  
10    #verteil=random.uniform(0,1)  
11    theta_alt=kart2theta(vecX,vecY,vecZ)  
12    E_kinN1=e_kinN*verteil  
13    E_kinN2=e_kinN-E_kinN1  
14    #theta=math.acos(math.sqrt(E_kinN1/e_kin))+theta_alt  
15    #print (e_kinA-E_kinN1)/e_kinA
```



```

16  theta=math.acos(math.sqrt((e_kinN-E_kinN1)/e_kinN))+theta_alt
17  phi=random.uniform(0,math.pi)
18  xyz[0]=kugel2x(1,theta,phi)
19  xyz[1]=kugel2y(1,theta,phi)
20  xyz[2]=kugel2z(1,theta,phi)
21  xyz[3]=E_kinN1
22  phi=random.uniform(0,math.pi)
23  xyz[4]=kugel2x(1,theta,phi)
24  xyz[5]=kugel2y(1,theta,phi)
25  xyz[6]=kugel2z(1,theta,phi)
26  xyz[7]=E_kinN1
27  return xyz
28  def Metallkugel_Rechnung(Ladung,R_Cluster):    #Berechnet
        Metallkugelkorrektur (Clustergröße)
29  return (Ladung+0.375)*((1.602176E-19)/(4*math.pi*(8.85418782E-12)*
        R_Cluster*1E-9))
30
31  def ww_eNiveau(E_kin,anz):
32  #e-e Wechselwirkung ermitteln eines mit der Energie
33  #zugänglichen Niveaus und Rückgabe der Energie des WW Niveaus
34  niveaus=[]
35  for a in range(anz):
36      niveaus.append(ww_eNiveau2(E_kin-0.1))
37  ret=min(niveaus)
38  return ret
39
40  def ww_eNiveau2(E_kin):
41  #e-e Wechselwirkung ermitteln eines mit der Energie
42  #zugänglichen Niveaus und Rückgabe der Energie des WW Niveaus
43  while(1):
44      zufall=random.randint(0,13) #zwischen dem Rest auswählen!
45      #zufall=10
46      if (zufall==0) and (E_kin>74.2):
47          ret=74.2
48      elif (zufall==1) and (E_kin>57.2):
49          ret=57.2
50      elif (zufall==2) and (E_kin>84):
51          ret=84
52      elif (zufall==3) and (E_kin>87.6):
53          ret=87.6
54      elif (zufall==4) and (E_kin>107.2):
55          ret=107.2
56      else:
57          ret=Au5d_MC()
58          #WW Niveau kleiner als die kinetische Energie...
59          if (ret<E_kin):
60              break
61  return ret
62
63  def NeuerOrt(x,y,z,vec_x,vec_y,vec_z,E_kin):
64  xyz=[0.0]*3

```

```
65 StossDistanz=-1*impf(E_kin)*math.log(random.uniform(0,1))
66 h=hypot(vec_x,vec_y,vec_z);
67 if h!=1.0:
68     vec_x/=h;vec_y/=h;vec_z/=h;
69 xyz[0]=StossDistanz*vec_x+x    #neuen Ort Berechnen
70 xyz[1]=StossDistanz*vec_y+y
71 xyz[2]=StossDistanz*vec_z+z
72 return xyz
73 def Au5d_MC(): #Au5d Zufall
74     x2=random.uniform(0,1)
75     if x2<=.583:
76         x=random.gauss(3.2,1)
77     else:
78         x=random.gauss(6.2,1)
79     return abs(x)+5.3#+5.2
80
81 def Au5d_MC2(ekin): #Au5d Zufall
82     i=0
83     while(1):
84         niveau=Au5d_MC()
85         i+=1
86         if i>1000:
87             print 'mist'
88             break
89         if niveau<ekin:
90             break
91     return niveau
92
93 def impf(E_kin): #funktioniert
94     #liefer die mittlere freie weglänge in Gold (nach z.B. Hieu T. Nguyen-
95     #Truong DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00403)
96     #erg=math.sqrt(E_kin)/(0.0487*math.pow(E_kin-0.12656,2.0977))+((E_kin-
97     #math.exp(1.05E5/10565))/(10565*math.log(E_kin)-1.05E5))
98     #erg*=0.1 #Angström->nm
99     #erg=math.sqrt(E_kin)/(0.059337*math.pow(E_kin+0.0644,1.4028))+((E_kin-
100     #math.exp(40/115))/(115.06*math.log(E_kin)-40.357))
101     erg=(math.sqrt(E_kin))/(0.059337*math.pow((E_kin+0.064402),1.4028))+((
102     E_kin-math.exp(40.357/115.06))/(115.06*math.log(E_kin)-40.357))
103     return erg+0.5#+0.6
104
105 def kugel2x(r,theta,phi):
106     return r*math.sin(theta)*math.cos(phi)
107 def kugel2y(r,theta,phi):
108     return r*math.sin(theta)*math.sin(phi)
109 def kugel2z(r,theta,phi):
110     return r*math.cos(theta)
111 def kart2r(kx,ky,kz):
112     return math.sqrt(math.pow(kx,2)+math.pow(ky,2)+math.pow(kz,2))
113 def kart2theta(kx,ky,kz):
```

```

110     return math.acos(kz/math.sqrt(math.pow(kx,2)+math.pow(ky,2)+math.pow(kz
    ,2)))
111 def kart2phi(kx,ky,kz):
112     return math.atan(ky/kx)
113 def Ort(R):
114     xyz=[0.0]*3
115     while (1):
116         tiefe=random.expovariate(0.03)
117         xyz[0]=random.uniform(-R,+R);xyz[1]=random.uniform(-R,+R)
118         h=math.hypot(xyz[0],xyz[1])
119         if h<R:
120             l=math.sqrt(math.pow(R,2)-math.pow(h,2))
121             if (2*l)>tiefe:
122                 break
123         xyz[2]=l-tiefe
124     return xyz
125 def ElektronDic(): #initalisiert neues Elektron
126     elektron={}
127     elektron['x']=0.0
128     elektron['y']=0.0
129     elektron['z']=0.0
130     elektron['vec_x']=0.0
131     elektron['vec_y']=0.0
132     elektron['vec_z']=0.0
133     elektron['E_kin']=0.0
134     elektron['direkt']=0
135     return elektron

```

A.4. QUELLCODE ZUR FEL-DRIFT KORREKTUR

```

1 function FELDRIFT(GasWave,x1,x2)
2     wave GasWave
3     variable x1,x2
4     duplicate /O Gaswave,temp1
5     wave temp1
6     variable iSize,notaus
7     iSize = dimSize(Gaswave,0)
8     MDC2D(GasWave,0,iSize,"temp2")
9     MDC2D(GasWave,0,iSize,"temp3")
10    wave temp2
11    display temp2
12    AppendToGraph temp3
13    ModifyGraph tick=2,mirror=1
14    ModifyGraph rgb(temp3)=(0,12800,52224)
15    dowindow /C Bild2
16    make /O/D pcoef={0,0,0}
17    variable i=0,kwert,kstelle=-0.3,gstelle=0.3,gwert
18    do

```

```
19     pcoef[2]= kstelle; kwert=FELShift2(gaswave,pcoef,x1,x2)
20     pcoef[2]= gstelle; gwert=FELShift2(gaswave,pcoef,x1,x2)
21     doupdate
22     if (kwert>gwert)
23         kstelle=( kstelle+gstelle)/2
24     else
25         gstelle=( kstelle+gstelle)/2
26     endif
27     i +=1
28     notaus=abs( kstelle-gstelle)
29     if (notaus<0.001)
30         break
31     endif
32     while( kstelle!= gstelle)
33     pcoef[2]=( kstelle+gstelle)/2
34     kstelle=-0.005;gstelle=0.005
35     do
36         pcoef[1]= kstelle; kwert=FELShift2(gaswave,pcoef,x1,x2)
37         pcoef[1]= gstelle; gwert=FELShift2(gaswave,pcoef,x1,x2)
38         doupdate
39         if (kwert>gwert)
40             kstelle=( kstelle+gstelle)/2
41         else
42             gstelle=( kstelle+gstelle)/2
43         endif
44         i +=1
45         notaus=abs( kstelle-gstelle)
46         if (notaus<1e-8)
47             break
48         endif
49
50     while( gwert!= kwert)
51     pcoef[1]=( kstelle+gstelle)/2
52     kstelle=-0.00001;gstelle=0.00001
53     do
54         pcoef[0]= kstelle; kwert=FELShift2(gaswave,pcoef,x1,x2)
55         pcoef[0]= gstelle; gwert=FELShift2(gaswave,pcoef,x1,x2)
56         doupdate
57         if (kwert>gwert)
58             kstelle=( kstelle+gstelle)/2
59         else
60             gstelle=( kstelle+gstelle)/2
61         endif
62         notaus=abs( kstelle-gstelle)
63         if (notaus<1e-11)
64             break
65         endif
66         i +=1
67     while( gwert!= kwert)
68     pcoef[0]=( kstelle+gstelle)/2
69     FELShift3(gaswave,pcoef)
```

```

70 //RemoveFromGraph fit_temp2
71 //killwaves fit_temp2
72 variable verschiebung
73 verschiebung=round(pcoef[0]*iSize*iSize*iSize+pcoef[1]*iSize*iSize+iSize*
    pcoef[2])
74 print i, verschiebung, pcoef
75 end
76
77 function FELShift2(w0,w1,x1,x2)
78 //Rechnet den FEL Shift heraus
79 wave w0,w1
80 variable x1,x2
81 duplicate /O w0,temp1
82 wave temp
83 variable iSize,jSize,i,Offset,j,opti
84 iSize = dimSize(w0,0)
85 jSize = dimSize(w0,1)
86 //Die Schleife über die Ursprungswave
87 for (i=0;i<=iSize;i+=1)
88     Offset=w1[0]*i*i*i+w1[1]*i*i+w1[2]*i //Abweichung Errechnen
89     Offset=round(Offset) //runden
90     for (j=0;j<=jSize;j+=1)
91         if((j+Offset)<=jSize)
92             temp1[i][j+Offset]=w0[i][j]
93         endif
94     endfor
95 endfor
96 MDC2D(temp1,0,iSize,"temp2")
97 CurveFit/M=2/Q/W=2 gauss, temp2[x1,x2]/D
98 wave W_coef
99 opti=W_coef[3]
100 return opti
101 end

```


B. LITERATUR

- [1] M. Faraday. „The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857), S. 145 (siehe S. 1).
- [2] C. W. W. Ostwald. *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen*. Steinkopff, Dresden, 1915 (siehe S. 1).
- [3] T. Hofmann. „Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“. In: *Konzepte der Kolloidchemie: Aussagen aus fünf Jahrzehnten*. Heidelberg: Steinkopff, 1975, S. 116. ISBN: 978-3-662-12186-3. DOI: 10.1007/978-3-662-12186-3_15 (siehe S. 1, 19).
- [4] H. Löwen. „Kolloide — auch für Physiker interessant?: Kolloidale Suspensionen als Musterbeispiele für Modelle der statistischen Mechanik“. In: *Physik Journal* 51.3 (1995), S. 165. ISSN: 1521-3722. DOI: 10.1002/phb1.19950510306 (siehe S. 1).
- [5] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi und T. Tsukuda. „Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon-Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water“. In: *Langmuir* 20.26 (2004), S. 11293. DOI: 10.1021/la0478189 (siehe S. 1, 19, 32).
- [6] K. Koga, T. Ikeshoji und K. Sugawara. „Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles“. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (11 03/2004), S. 11550. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.115507 (siehe S. 1).
- [7] F. Michael, C. Gonzalez, V. Mujica, M. Marquez und M. A. Ratner. „Size dependence of ferromagnetism in gold nanoparticles: Mean field results“. In: *Phys. Rev. B* 76 (22 12/2007), S. 22440. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.224409 (siehe S. 1).
- [8] M. Haruta. „Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation working mechanism and applications“. In: *Gold Bulletin* 37.1 (2004), S. 27. ISSN: 2190-7579. DOI: 10.1007/BF03215514 (siehe S. 1, 32).
- [9] Y. Gao, N. Shao, Y. Pei, Z. Chen und X. C. Zeng. „Catalytic Activities of Subnanometer Gold Clusters (Au₁₆–Au₁₈ Au₂₀ and Au₂₇–Au₃₅) for CO Oxidation“. In: *ACS Nano* 5.10 (2011), S. 7818. DOI: 10.1021/nn201817b (siehe S. 1, 19).
- [10] W. Demtröder. *Atome Moleküle und Festkörper Band 3 of Experimentalphysik*. Springer Berlin, 2010. ISBN: 978-3642039102 (siehe S. 3, 6).

- [11] Bernd von Issendorff und Ori Cheshnovsky. „METAL TO INSULATOR TRANSITIONS IN CLUSTERS“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 56.1 (2005), S. 549. DOI: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103845 (siehe S. 3, 4).
- [12] D. Meschede. *Gerthsen physik*. Springer-Verlag, 2007 (siehe S. 3, 6).
- [13] P. Drude. „Zur Elektronentheorie der Metalle“. In: *Annalen der Physik* 306.3 (1900), S. 566. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19003060312 (siehe S. 3).
- [14] HA. Lorentz. „The motion of electrons in metallic bodies“. In: *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences* 7 (1904), S. 438 (siehe S. 3).
- [15] F. Bloch. „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“. In: *Zeitschrift für Physik* 52.7 (1929), S. 555. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01339455 (siehe S. 3).
- [16] H. Bethe. „Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen“. In: *Annalen der Physik* 392.17 (1928), S. 55. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19283921704 (siehe S. 3).
- [17] E. Fermi. „Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases“. In: *Zeitschrift für Physik* 36.11 (1926), S. 902. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01400221 (siehe S. 4).
- [18] A. P. Alivisatos. „Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots“. In: *Science* 271.5251 (1996), S. 933. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.271.5251.933. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/271/5251/933.full.pdf> (siehe S. 4).
- [19] A. Rochefort, D. R. Salahub und P. Avouris. „Effects of Finite Length on the Electronic Structure of Carbon Nanotubes“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103.4 (1999), S. 641. DOI: 10.1021/jp983725m (siehe S. 4).
- [20] F. W. Wise. „Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement“. In: *Accounts of Chemical Research* 33.11 (2000), S. 773. DOI: 10.1021/ar970220q (siehe S. 4, 34).
- [21] Walt A. de Heer. „The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models“. In: *Rev. Mod. Phys.* 65 (3 07/1993), S. 611. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.611 (siehe S. 4, 6, 7).
- [22] S. G. Frauendorf und C. Guet. „Atomic clusters as a branch of nuclear physics“. In: *Annual Review of Nuclear and Particle Science* 51.1 (2001), S. 219. DOI: 10.1146/annurev.nucl.51.101701.132354 (siehe S. 4).
- [23] J. A. Alonso. „Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters“. In: *Chemical Reviews* 100.2 (2000), S. 637. DOI: 10.1021/cr980391o (siehe S. 4).
- [24] M. D. Morse. „Clusters of transition-metal atoms“. In: *Chemical Reviews* 86.6 (1986), S. 1049. DOI: 10.1021/cr00076a005 (siehe S. 4).

-
- [25] R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor und A. Kaldor. „Advances in research on clusters of transition metal atoms“. In: *Surface Science* 156 (1985), S. 8. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90554-0 (siehe S. 4).
 - [26] G. K. Wertheim. „The insulator-metal transition in supported clusters“. In: *Phase Transitions* 24-26.1 (1990), S. 203. DOI: 10.1080/01411599008210230 (siehe S. 4, 5, 27).
 - [27] Ryogo Kubo. „Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I.“ In: *Journal of the Physical Society of Japan* 17.6 (1962), S. 975. DOI: 10.1143/JPSJ.17.975 (siehe S. 4).
 - [28] Nevill Mott. „On metal-insulator transitions“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 88.1 (1990), S. 5. ISSN: 0022-4596. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90201-8 (siehe S. 5).
 - [29] Baolin Wang, Jijun Zhao, Xiaoshuang Chen, Daning Shi und Guanghou Wang. „Atomic structures and covalent-to-metallic transition of lead clusters Pb_n ($n=2-22$)“. In: *Phys. Rev. A* 71 (3 03/2005), S. 03320. DOI: 10.1103/PhysRevA.71.033201 (siehe S. 5, 33, 72).
 - [30] P. Koskinen, H. Häkkinen, B. Huber, B. v. Issendorff und M. Moseler. „Liquid-Liquid Phase Coexistence in Gold Clusters: 2D or Not 2D?“ In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (1 01/2007), S. 01570. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.015701 (siehe S. 5, 32, 76, 84).
 - [31] W. Huang und L.-S. Wang. „Probing the 2D to 3D Structural Transition in Gold Cluster Anions Using Argon Tagging“. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (15 04/2009), S. 15340. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.153401 (siehe S. 5, 21, 32, 76, 84).
 - [32] M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes und F. Furché. „2D-3D transition of gold cluster anions resolved“. In: *Phys. Rev. A* 77 (5 05/2008), S. 05320. DOI: 10.1103/PhysRevA.77.053202 (siehe S. 5, 21, 32, 76, 84).
 - [33] W. D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou und M.L. Cohen. „Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (24 06/1984), S. 2141. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.2141 (siehe S. 6).
 - [34] D. M. Wood und N. W. Ashcroft. „Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles“. In: *Phys. Rev. B* 25 (10 05/1982), S. 6255. DOI: 10.1103/PhysRevB.25.6255 (siehe S. 6).
 - [35] M.Y. Chou, A. Cleland und M. L. Cohen. „Total energies abundances and electronic shell structure of lithium sodium and potassium clusters“. In: *Solid State Communications* 52.7 (1984), S. 645. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90725-7 (siehe S. 6).
 - [36] H. Eckardt, L. Fritsche und J. Noffke. „Self-consistent relativistic band structure of the noble metals“. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 14.1 (1984), S. 9 (siehe S. 6).

- [37] R. Herrmann. „Higher-dimensional mixed fractional rotation groups as a basis for dynamic symmetries generating the spectrum of the deformed Nilsson oscillator“. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 389.4 (2010), S. 693. ISSN: 0378-4371. DOI: 10.1016/j.physa.2009.11.016 (siehe S. 6).
- [38] M. Brack. „The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches“. In: *Rev. Mod. Phys.* 65 (3 07/1993), S. 677. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.677 (siehe S. 6).
- [39] T. Diederich, T. Döppner, J. Braune, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer. „Electron Delocalization in Magnesium Clusters Grown in Supercold Helium Droplets“. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (21 05/2001), S. 4807. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.4807 (siehe S. 6, 28).
- [40] W. Ekardt. „Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model“. In: *Phys. Rev. B* 29 (4 02/1984), S. 1558. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1558 (siehe S. 6).
- [41] K. Clemenger. „Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters“. In: *Phys. Rev. B* 32 (2 07/1985), S. 1359. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.1359 (siehe S. 6).
- [42] David M. Wood. „Classical Size Dependence of the Work Function of Small Metallic Spheres“. In: *Phys. Rev. Lett.* 46 (11 03/1981), S. 749. DOI: 10.1103/PhysRevLett.46.749 (siehe S. 7).
- [43] J. M. Smith. „Nonequilibrium ionization in wet alkali metal vapors“. In: *AIAA Journal* 3.4 (1965), S. 648. DOI: 10.2514/3.2941 (siehe S. 7, 21).
- [44] E. Engel und J.P. Perdew. „Theory of metallic clusters: Asymptotic size dependence of electronic properties“. In: *Phys. Rev. B* 43 (2 01/1991), S. 1331. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.1331 (siehe S. 7, 29).
- [45] S. Halas. „Ionization potential of large metallic clusters: explanation for the electrostatic paradox“. In: *Chemical Physics Letters* 370.1–2 (2003), S. 300. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00027-7 (siehe S. 7).
- [46] K. Wong, S. Vongehr und V. V. Kresin. „Work functions ionization potentials and in between: Scaling relations based on the image-charge model“. In: *Phys. Rev. B* 67 (3 01/2003), S. 03540. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.035406 (siehe S. 7, 19).
- [47] M. Svanqvist und K. Hansen. „Non-jellium scaling of metal cluster ionization energies and electron affinities“. In: *The European Physical Journal D* 56.2 (2010), S. 199. ISSN: 1434-6079. DOI: 10.1140/epjd/e2009-00298-x (siehe S. 7).
- [48] Ch. Lüder und K.H. Meiwes-Broer. „Electron detachment energies of PbN-(N=24–204) determined in a simple magnetic bottle photoelectron spectrometer“. In: *Chemical Physics Letters* 294.4–5 (1998), S. 391. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00895-1 (siehe S. 7, 21, 22, 34).
- [49] M. Seidl, K.-H. Meiwes-Broer und M. Brack. „Finite-size effects in ionization potentials and electron affinities of metal clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* 95.2 (1991), S. 1295. DOI: 10.1063/1.461111 (siehe S. 7, 22, 29, 34).

-
- [50] H. Hertz. „Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung“. In: *Annalen der Physik* 267.8 (1887), S. 983. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.18872670827 (siehe S. 9).
 - [51] Wilhelm Hallwachs. „Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper“. In: *Annalen der Physik* 269.2 (1888), S. 301. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.18882690206 (siehe S. 9).
 - [52] P. Lenard. „Ueber die lichtelektrische Wirkung“. In: *Annalen der Physik* 313.5 (1902), S. 149. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19023130510 (siehe S. 9).
 - [53] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* 322.6 (1905), S. 132. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19053220607 (siehe S. 9).
 - [54] R. A. Millikan. „Einstein’s Photoelectric Equation and Contact Electromotive Force“. In: *Phys. Rev.* 7 (1 01/1916), S. 18. DOI: 10.1103/PhysRev.7.18 (siehe S. 9).
 - [55] R. A. Millikan. „A Direct Photoelectric Determination of Planck’s h “. In: *Phys. Rev.* 7 (3 03/1916), S. 355. DOI: 10.1103/PhysRev.7.355 (siehe S. 9).
 - [56] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Springer-Verlag, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-30617-7 (siehe S. 9, 12, 23).
 - [57] H.P. Bonzel und Ch. Kleint. „On the history of photoemission“. In: *Progress in Surface Science* 49.2 (1995), S. 107. ISSN: 0079-6816. DOI: 10.1016/0079-6816(95)00035-W (siehe S. 9, 60).
 - [58] F. Reinert und S. Hüfner. „Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications“. In: *New Journal of Physics* 7.1 (2005), S. 9. DOI: 10.1088/1367-2630/7/1/097 (siehe S. 9, 60).
 - [59] K. Simonyi und K. Christoph. *Kulturgeschichte der Physik*. Harri Deutsch / Frankfurt am Main, 1990. ISBN: 978-3817116515 (siehe S. 9).
 - [60] K. Siegbahn. *Electron spectroscopy for atoms molecules and condensed matter*. Techn. Ber. Uppsala Univ.(Sweden). Fysiska Institutionen, 1981 (siehe S. 10).
 - [61] Kai Siegbahn. „Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter“. In: *Rev. Mod. Phys.* 54 (3 07/1982), S. 709. DOI: 10.1103/RevModPhys.54.709 (siehe S. 10).
 - [62] Willmott Philip. *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*. John Wiley et al., 2011 (siehe S. 10).
 - [63] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr und A. Thompson. „Extended X-Ray Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size“. In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (2 07/1979), S. 165. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.165 (siehe S. 10).

- [64] H.R. Siekmann, E. Holub-Krappe, Bu. Wrenger, Ch. Pettenkofer und K.-H. Meiwes-Broer. „VUV-photoelectron spectroscopy on lead clusters deposited from the pulsed arc cluster ion source (PACIS)“. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 90.2 (1993), S. 201. ISSN: 1431-584X. DOI: 10.1007/BF02198156 (siehe S. 10, 20, 34).
- [65] M.G. Mason, S.-T. Lee und G. Apai. „Comparison of electronic structure development in gold clusters formed on amorphous and annealed carbon substrates“. In: *Chemical Physics Letters* 76.1 (1980), S. 51. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/0009-2614(80)80602-6 (siehe S. 10).
- [66] M. G. Mason, L. J. Gerenser und S.-T. Lee. „Electronic Structure of Catalytic Metal Clusters Studied by X-Ray Photoemission Spectroscopy“. In: *Phys. Rev. Lett.* 39 (5 08/1977), S. 288. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.288 (siehe S. 10).
- [67] L. Cordis, G. Ganteför, J. Heßlich und A. Ding. „An improved clusterion-photoelectron coincidence technique for the investigation of the ionisation dynamics of clusters“. In: *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 3.2 (1986), S. 323. ISSN: 1431-5866. DOI: 10.1007/BF01384823 (siehe S. 10).
- [68] W. Kamke, Vries. J. de, J. Krauss, E. Kaiser, B. Kamke und I.V. Hertel. „Photoionisation studies of homogeneous argon and krypton clusters using TPEPICO“. In: *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 14.4 (1989), S. 339. ISSN: 1431-5866. DOI: 10.1007/BF01429284 (siehe S. 10).
- [69] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers und R. E. Smalley. „Laser production of supersonic metal cluster beams“. In: *Journal of Chemical Physics* 74.11 (1981), S. 6511. DOI: 10.1063/1.440991 (siehe S. 10, 36).
- [70] R. E. Smalley. „Laser Studies of Metal Cluster Beams“. In: *Laser. Chem.* 3-4 (1983), S. 167. DOI: 10.1155/LC.2.167 (siehe S. 10, 21).
- [71] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin und W.C. Lineberger. „Photoelectron spectroscopy of nickel group dimers: Ni_2^- , Pd_2^- , and Pt_2^- “. In: *Journal of Chemical Physics* 99.11 (1993), S. 8542. DOI: 10.1063/1.465577 (siehe S. 10, 14).
- [72] G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer und H. O. Lutz. „Ultraviolet photo-detachment spectroscopy on jet-cooled metal-cluster anions“. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 86 (1988), S. 197. DOI: 10.1039/DC9888600197 (siehe S. 10, 21).
- [73] G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer und H. O. Lutz. „Photoemission from tin and lead cluster anions“. In: *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 12.1 (1989), S. 405. ISSN: 1431-5866. DOI: 10.1007/BF01426983 (siehe S. 10, 21, 22, 34).
- [74] K.J. Taylor, C.L. Pettiette, M.J. Craycraft, O. Chesnovsky und R.E. Smalley. „Ups of negative aluminum clusters“. In: *Chemical Physics Letters* 152.4 (1988), S. 347. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/0009-2614(88)80104-0 (siehe S. 10).

-
- [75] O. Cheshnovsky, K. J. Taylor, J. Conceicao und R. E. Smalley. „Ultraviolet photoelectron spectra of mass-selected copper clusters: Evolution of the 3d band“. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (15 04/1990), S. 1785. DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.1785 (siehe S. 10, 21).
 - [76] K. J. Taylor, C.L.P. Hall, O. Cheshnovsky und R.E. Smalley. „Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* 96.4 (1992), S. 3319. DOI: 10.1063/1.461927 (siehe S. 10, 21, 77).
 - [77] Jun Li, Xi Li, Hua-Jin Zhai und Lai-Sheng Wang. „Au₂₀: A Tetrahedral Cluster“. In: *Science* 299.5608 (2003), S. 864. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1079879. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/299/5608/864.full.pdf> (siehe S. 10, 21, 32, 76, 84).
 - [78] T. Koopmans. „Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms“. In: *Physica* 1.1 (1934), S. 104. ISSN: 0031-8914. DOI: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2 (siehe S. 11, 13).
 - [79] W.F. Egelhoff. „Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids“. In: *Surface Science Reports* 6.6 (1987), S. 253. ISSN: 0167-5729. DOI: 10.1016/0167-5729(87)90007-0 (siehe S. 11).
 - [80] P.S. Bagus, E.S. Ilton und C.J. Nelin. „The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties“. In: *Surface Science Reports* 68.2 (2013), S. 273. ISSN: 0167-5729. DOI: 10.1016/j.surfrep.2013.03.001 (siehe S. 11).
 - [81] U. Gelius und K. Siegbahn. „ESCA studies of molecular core and valence levels in the gas phase“. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 54 (1972), S. 257. DOI: 10.1039/DC9725400257 (siehe S. 11, 14).
 - [82] M. Patanen, S. Aksela, S. Urpelainen, T. Kantia, S. Heinäsmäki und H. Aksela. „Free atom 4f photoelectron spectra of Au, Pb, and Bi“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 183.1–3 (2011), S. 59. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2010.01.008 (siehe S. 12, 18, 60, 71, 81).
 - [83] E. E. Salpeter und H. A. Bethe. „A Relativistic Equation for Bound-State Problems“. In: *Phys. Rev.* 84 (6 12/1951), S. 1232. DOI: 10.1103/PhysRev.84.1232 (siehe S. 12).
 - [84] S. T. Manson und A. F. Starace. „Photoelectron angular distributions: energy dependence for *s* subshells“. In: *Rev. Mod. Phys.* 54 (2 04/1982), S. 389. DOI: 10.1103/RevModPhys.54.389 (siehe S. 12, 82).
 - [85] J.J. Yeh. *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters*. Gordon & Breach Science Publ.; AT&T Bell Laboratories, 1993 (siehe S. 13, 50, 62, 64).
 - [86] T. Åberg. „Theory of X-Ray Satellites“. In: *Phys. Rev.* 156 (1 04/1967), S. 35. DOI: 10.1103/PhysRev.156.35 (siehe S. 13, 14).
 - [87] V.P. Sackenko und V.F. Demekhin. „Satellites of X-ray Spectra“. In: *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* 22 (1966), S. 53 (siehe S. 13).

- [88] S. Hüfnér. *Photoelectron spectroscopy(principles and applications)*. Springer-Verlag (siehe S. 14, 18, 30, 60, 81).
- [89] G.K. Wertheim und A. Rosencwaig. „Configuration Interaction in the X-Ray Photoelectron Spectra of Alkali Halides“. In: *Phys. Rev. Lett.* 26 (19 05/1971), S. 1179. DOI: 10.1103/PhysRevLett.26.1179 (siehe S. 14).
- [90] M. Born und R. Oppenheimer. „Zur Quantentheorie der Molekeln“. In: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), S. 457. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19273892002 (siehe S. 14).
- [91] S. Svante, E. Bengt, M. Nils, W. Göran und G. Ulrik. „Electron shake-up and correlation satellites and continuum shake-off distributions in X-Ray photoelectron spectra of the rare gas atoms“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 47 (1988), S. 327. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(88)85020-5 (siehe S. 14).
- [92] H. Tillborg, A. Nilsson und N. Mårtensson. „Shake-up and shake-off structures in core level photoemission spectra from adsorbates“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 62.1 (1993), S. 73. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(93)80007-9 (siehe S. 14).
- [93] M. A. Brisk und A. D. Baker. „Shake-up satellites in X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 7.3 (1975), S. 197. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(75)80061-2 (siehe S. 14).
- [94] K.-D Tsuei, E.W Plummer, A Liebsch, E Pehlke, K Kempa und P Bakshi. „The normal modes at the surface of simple metals“. In: *Surface Science* 247.2 (1991), S. 302. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90142-F (siehe S. 14).
- [95] S. Link und M.A. El-Sayed. „Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103.40 (1999), S. 8410. DOI: 10.1021/jp9917648 (siehe S. 14).
- [96] A. Rosso, G. Öhrwall, I.L. Bradeanu, S. Svensson, O. Björneholm und M. Tchapyguine. „Photoelectron spectroscopy study of free potassium clusters: Core-level lines and plasmon satellites“. In: *Phys. Rev. A* 77 (4 04/2008), S. 04320. DOI: 10.1103/PhysRevA.77.043202 (siehe S. 14, 24).
- [97] T. Andersson, C. Zhang, A. Rosso, I. Bradeanu, S. Legendre, S. E. Canton, M. Tchapyguine, G. Öhrwall, S. L. Sorensen, S. Svensson, N. Mårtensson und O. Björneholm. „Plasmon single- and multi-quantum excitation in free metal clusters as seen by photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Chemical Physics* 134.9 (2011). DOI: 10.1063/1.3563751 (siehe S. 14, 24–26, 29).
- [98] J. Franck J. und E.G. Dymond. „Elementary processes of photochemical reactions“. In: *Trans. Faraday Soc.* 21 (February 1926), S. 536. DOI: 10.1039/TF9262100536 (siehe S. 14).
- [99] E. Condon. „A Theory of Intensity Distribution in Band Systems“. In: *Phys. Rev.* 28 (6 12/1926), S. 1182. DOI: 10.1103/PhysRev.28.1182 (siehe S. 14).

-
- [100] L.-R. Wang, H.-C. Chi und K.-N. Huang. „Spin-Orbit and Core-Shielding Effects on Double-Excitation Resonances of Zn“. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (4 07/1999), S. 702. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.702 (siehe S. 14).
 - [101] C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J.P. Wolf und L. Wöste. „Probing the Transition from van der Waals to Metallic Mercury Clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (4 01/1988), S. 275. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.275 (siehe S. 14, 22, 27).
 - [102] P. Auger. *Sur les rayons [beta] secondaires produits dans un gaz par des rayons x*. Gauthier-Villars, 1925 (siehe S. 15).
 - [103] P. Auger. „Sur l'effet photoélectrique composé“. In: *Springer. Series. Soli.* 6.6 (1925), S. 205 (siehe S. 15).
 - [104] Lise Meitner. „Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung“. In: *Zeitschrift für Physik* 11.1 (1922), S. 35. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01328399 (siehe S. 15).
 - [105] Graham B. Griffin, Oli T. Ehrler, Aster Kammrath, Ryan M. Young, Ori Cheshnovsky und Daniel M. Neumark. „Auger recombination and excited state relaxation dynamics in Hgn-(n=9–20) anion clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* 130.23 (2009). DOI: 10.1063/1.3149562 (siehe S. 15, 21).
 - [106] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H.-U. Freund, H. MARK, C. D. Swift, R. E. Price und P. V. Rao. „X-Ray Fluorescence Yields Auger and Coster-Kronig Transition Probabilities“. In: *Rev. Mod. Phys.* 44 (4 10/1972), S. 716. DOI: 10.1103/RevModPhys.44.716 (siehe S. 15).
 - [107] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price und P. V. Rao. „Erratum: X-ray fluorescence yields Auger and Coster-Kronig transition probabilities“. In: *Rev. Mod. Phys.* 46 (4 10/1974), S. 853. DOI: 10.1103/RevModPhys.46.853 (siehe S. 15).
 - [108] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli. „Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (24 12/1997), S. 4778. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.4778 (siehe S. 15).
 - [109] M. Mucke, T. Arion, M. Förstel, T. Lischke und U. Hergenbahn. „Competition of inelastic electron scattering and Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 200 (2015), S. 232. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.04.017 (siehe S. 15).
 - [110] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenbahn, S. Svensson und O. Björneholm. „Femtosecond Interatomic Coulombic Decay in Free Neon Clusters: Large Lifetime Differences between Surface and Bulk“. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (17 10/2004), S. 17340. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.173401 (siehe S. 15, 24).

- [111] F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, T. Bauer, R. Wallauer, H. Sann, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, N. Sisourat und T. Jahnke. „Evolution of Interatomic Coulombic Decay in the Time Domain“. In: *Phys. Rev. Lett.* 111 (9 08/2013), S. 09340. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.093401 (siehe S. 15).
- [112] F. Trinter, M. Schöffler, H.-K. Kim, F. Sturm, K. Cole, N. Neumann, A. Vredenburg, J. Williams, I. Bocharova, R. Guillemin u. a. „Resonant Auger decay driving intermolecular Coulombic decay in molecular dimers“. In: *Nature* 505.7485 (2014), S. 664. DOI: 10.1038/nature12927 (siehe S. 15).
- [113] M. Mücke, M. Braune, S. Barth, M. Förstel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. Bradshaw und U. Hergenroth. „A hitherto unrecognized source of low-energy electrons in water“. In: *Nature Physics* 6.2 (2010), S. 143. DOI: 10.1038/nphys1500 (siehe S. 15).
- [114] T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss u. a. „Ultrafast energy transfer between water molecules“. In: *Nat. Phys.* 6.2 (2010), S. 139. DOI: 10.1038/nphys1498 (siehe S. 15).
- [115] N. V. Kryzhevoi und L. S. Cederbaum. „Nonlocal Effects in the Core Ionization and Auger Spectra of Small Ammonia Clusters“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 115.18 (2011), S. 5441. DOI: 10.1021/jp109920p (siehe S. 15).
- [116] I. B. Müller und L. S. Cederbaum. „Ionization and double ionization of small water clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* 125.20 (2006), S. 204305. DOI: 10.1063/1.2357921 (siehe S. 15).
- [117] J. P. Toennies. „Helium clusters and droplets: microscopic superfluidity and other quantum effects“. In: *Molecular Physics* 111.12-13 (2013), S. 1879. DOI: 10.1080/00268976.2013.802039 (siehe S. 15).
- [118] H. Häkkinen, M. Moseler und U. Landman. „Bonding in Cu Ag and Au Clusters: Relativistic Effects Trends and Surprises“. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (3 06/2002), S. 03340. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.033401 (siehe S. 15).
- [119] T. Jahnke. „Interatomic and intermolecular Coulombic decay: the coming of age story“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 48.8 (2015), S. 08200. DOI: 10.1088/0953-4075/48/8/082001 (siehe S. 15).
- [120] R. Santra und L. S. Cederbaum. „Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters“. In: *Physics Reports* 368.1 (2002), S. 1. ISSN: 0370-1573. DOI: 10.1016/S0370-1573(02)00143-6 (siehe S. 15).
- [121] K. Levsen. „Physikalische Methoden in der Chemie: ESCA“. In: *Chemie in unserer Zeit* 10.2 (1976), S. 48. ISSN: 1521-3781. DOI: 10.1002/ciuz.19760100204 (siehe S. 15).
- [122] N. Knöpfel, Th. Olbricht und A. Schweig. „Physikalische Methoden in der Chemie: UV-Photoelektronenspektroskopie“. In: *Chemie in unserer Zeit* 5.3 (1971), S. 65. ISSN: 1521-3781. DOI: 10.1002/ciuz.19710050302 (siehe S. 15).

-
- [123] A. N. Mansour. „Gold Mg K_α XPS Spectra from the Physical Electronics Model 5400 Spectrometer“. In: *Surface Science Spectra* 3.3 (1994), S. 197. DOI: 10.1116/1.1247747 (siehe S. 16).
 - [124] M. Aronniemi, J. Sainio und J. Lahtinen. „Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method“. In: *Surface Science* 578.1–3 (2005), S. 108. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/j.susc.2005.01.019 (siehe S. 16).
 - [125] A. M. Salvi, J. E. Castle, J. F. Watts und E. Desimoni. „Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum“. In: *Applied Surface Science* 90.3 (1995), S. 333. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/0169-4332(95)00168-9 (siehe S. 16).
 - [126] J.E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor und A.M. Salvi. „Curve-fitting in XPS using extrinsic and intrinsic background structure“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 106.1 (2000), S. 65. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/S0368-2048(99)00089-4 (siehe S. 16).
 - [127] S. Tougaard und C. Jansson. „Comparison of validity and consistency of methods for quantitative XPS peak analysis“. In: *Surface and Interface Analysis* 20.13 (1993), S. 1013. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.740201302 (siehe S. 17, 80).
 - [128] R. Hesse, M. Weiß, R. Szargan, P. Streubel und R. Denecke. „Comparative study of the modelling of the spectral background of photoelectron spectra with the Shirley and improved Tougaard methods“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 186 (2013), S. 44. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2013.01.020 (siehe S. 17, 80).
 - [129] S. Tougaard und B. Jørgensen. „Absolute background determination in XPS“. In: *Surface and Interface Analysis* 7.1 (1985), S. 17. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.740070105 (siehe S. 17, 80).
 - [130] S. Doniach und M. Sunjic. „Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 3.2 (1970), S. 28 (siehe S. 18, 71).
 - [131] J. M. Hollander und W. L. Jolly. „X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Accounts of Chemical Research* 3.6 (1970), S. 193. DOI: 10.1021/ar50030a003 (siehe S. 18).
 - [132] U. Gelius, P. F. Hedén, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn. „Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon compounds“. In: *Physica Scripta* 2.1-2 (1970), S. 7. DOI: 10.1088/0031-8949/2/1-2/014 (siehe S. 18).
 - [133] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier und P. Oelhafen. „Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters“. In: *Science* 297.5586 (2002), S. 1533. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1076248. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/297/5586/1533.full.pdf> (siehe S. 18, 32, 33).

- [134] B. Koslowski, H.-G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kästle, P. Ziemann, R. Wahrenberg und P. Oelhafen. „Oxidation of preferentially (1 1 1)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by scanning tunneling microscopy and photoelectron spectroscopy“. In: *Surface Science* 475.1–3 (2001), S. 1. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00986-9 (siehe S. 18).
- [135] A. Fahlman, K. Hamrin, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn. „Chemical shift in Auger spectra“. In: *Physics Letters* 20.2 (1966), S. 159. ISSN: 0031-9163. DOI: 10.1016/0031-9163(66)90917-6 (siehe S. 18).
- [136] M. Vogel, C. Kasigkeit, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, V. Zamudio-Bayer, A. Kulesza, R. Mitrić, T. Möller, B. v. Issendorff und J.T. Lau. „2p core-level binding energies of size-selected free silicon clusters: Chemical shifts and cluster structure“. In: *Phys. Rev. B* 85 (19 05/2012), S. 19545. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.195454 (siehe S. 18, 23, 26).
- [137] O. Kratky. „Die Berechnung von Dimensionen kolloider Teilchen aus den unter kleinsten Winkeln abgebeugten Röntgenstrahlen“. In: *Naturwissenschaften* 30.36 (1942), S. 542. ISSN: 1432-1904. DOI: 10.1007/BF01475601 (siehe S. 19).
- [138] S. S. Bhatnagar, R. S. Gupta, K. G. Mathur und K. N. Mathur. „Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloidale Lösungen“. In: *Zeitschrift für Physik* 56.9 (1929), S. 684. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01339920 (siehe S. 19).
- [139] A. Galecki. „Ueber die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Goldhydrosol“. In: *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* 10.3 (1912), S. 149. ISSN: 1435-1536. DOI: 10.1007/BF01466365 (siehe S. 19).
- [140] G. Schmid. „Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state“. In: *Chemical Reviews* 92.8 (1992), S. 1709. DOI: 10.1021/cr00016a002 (siehe S. 19).
- [141] J.A. Crowther, H. Liebmann und R. Jones. „IV. Further observations on the action of X-rays on the electrophoretic mobility of colloid particles“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 28.186 (1939), S. 64. DOI: 10.1080/14786443908521162 (siehe S. 19).
- [142] J. Häsing. „Die lichtelektrischen Eigenschaften der Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak“. In: *Annalen der Physik* 429.7 (1940), S. 509. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19404290704 (siehe S. 19).
- [143] P. H. Citrin, G. K. Wertheim und Y. Baer. „Core-Level Binding Energy and Density of States from the Surface Atoms of Gold“. In: *Phys. Rev. Lett.* 41 (20 11/1978), S. 1425. DOI: 10.1103/PhysRevLett.41.1425 (siehe S. 19).
- [144] P. H. Citrin, G. K. Wertheim und Y. Baer. „Surface-atom x-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag, and Au“. In: *Phys. Rev. B* 27 (6 03/1983), S. 3160. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.3160 (siehe S. 19).
- [145] C. G. Bond. „The effect of the metal to non-metal transition on the activity of gold catalysts“. In: *Faraday Discuss.* 152 (2011), S. 277. DOI: 10.1039/C1FD00010A (siehe S. 19, 32).

-
- [146] H. Hakkinen. „Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes cages and superatoms from simple concepts“. In: *Chem. Soc. Rev.* 37 (9 2008), S. 1847. DOI: 10.1039/B717686B (siehe S. 19).
 - [147] M. Haruta. „Size- and support-dependency in the catalysis of gold“. In: *Catalysis Today* 36.1 (1997), S. 153. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00208-8 (siehe S. 19, 32).
 - [148] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi und S. Iijima. „Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide“. In: *Journal of Catalysis* 115.2 (1989), S. 301. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90034-1 (siehe S. 19).
 - [149] H.-J. Zhai und L.-S. Wang. „Chemisorption sites of CO on small gold clusters and transitions from chemisorption to physisorption“. In: *Journal of Chemical Physics* 122.5 (2005). DOI: 10.1063/1.1850091 (siehe S. 19).
 - [150] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki und K. Asakura. „Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold-palladium bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of hydrogen tetrachloroaurate and palladium dichloride“. In: *Journal of Physical Chemistry* 96.24 (1992), S. 9927. DOI: 10.1021/j100203a064 (siehe S. 19).
 - [151] M. G. Mason. „Electronic structure of supported small metal clusters“. In: *Phys. Rev. B* 27 (2 01/1983), S. 748. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.748 (siehe S. 19).
 - [152] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo und S. E. Youngquist. „Unit Charge on Supported Gold Clusters in Photoemission Final State“. In: *Phys. Rev. Lett.* 51 (25 12/1983), S. 2310. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.2310 (siehe S. 19).
 - [153] G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo und D.N.E. Buchanan. „Noble- and transition-metal clusters: The *d* bands of silver and palladium“. In: *Phys. Rev. B* 33 (8 04/1986), S. 5384. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.5384 (siehe S. 19, 20).
 - [154] S. B. DiCenzo, S. D. Berry und E. H. Hartford. „Photoelectron spectroscopy of single-size Au clusters collected on a substrate“. In: *Phys. Rev. B* 38 (12 10/1988), S. 8465. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.8465 (siehe S. 20).
 - [155] L. Calliari, L. Minati, G. Speranza, A. Paris, A. Baranov und S. Fanchenko. „Core-level photoemission from nanocluster-matrix composites: Au clusters in amorphous carbon“. In: *Applied Surface Science* 314 (2014), S. 800. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.072 (siehe S. 20).
 - [156] K. Takahiro, S. Oizumi, A. Terai, K. Kawatsura, B. Tsuchiya, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, K. Narumi und M. Sasase. „Core level and valence band photoemission spectra of Au clusters embedded in carbon“. In: *Journal of Applied Physics* 100.8 (2006). DOI: 10.1063/1.2359688 (siehe S. 20).
 - [157] F. Conus, J. T. Lau, V. Rodrigues und C. Félix. „High sensitivity absorption measurement of small metal clusters embedded in an argon matrix“. In: *Review of Scientific Instruments* 77.11 (2006). DOI: 10.1063/1.2369640 (siehe S. 20).

- [158] P Zhang. „X-ray Spectroscopy of Gold–Thiolate Nanoclusters“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 118.44 (2014), S. 25291. DOI: 10.1021/jp507739u (siehe S. 20).
- [159] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt und M. Al-Hada. „Size-dependent XPS spectra of small supported Au-clusters“. In: *Surface Science* 608 (2013), S. 129. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/j.susc.2012.09.024 (siehe S. 20).
- [160] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt und M. Al-Hada. „Size-dependent Auger spectra and two-hole Coulomb interaction of small supported Cu-clusters“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (24 2013), S. 9575. DOI: 10.1039/C3CP00109A (siehe S. 20).
- [161] Ram Busani, Mareike Folkers und Ori Cheshnovsky. „Direct Observation of Band-Gap Closure in Mercury Clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (18 11/1998), S. 3836. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3836 (siehe S. 21, 27, 28).
- [162] H. Handschuh, C.Y. Cha, P.S. Bechthold, G. Ganteför und W. Eberhardt. „Electronic shells or molecular orbitals: Photoelectron spectra of Ag-*n* clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* 102.16 (1995), S. 6406. DOI: 10.1063/1.469356 (siehe S. 21).
- [163] M. Seidl, K.-H. Meiwes-Broer und M. Brack. „Finite size effects in ionization potentials and electron affinities of metal clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* 95.2 (1991), S. 1295. DOI: 10.1063/1.461111 (siehe S. 21).
- [164] K.-H. Meiwes-Broer. „Work functions of metal clusters“. In: *Hyperfine Interactions* 89.1 (1994), S. 263. ISSN: 1572-9540. DOI: 10.1007/BF02064511 (siehe S. 21).
- [165] J. Stanzel, F. Burmeister und M. Neeb. „Time-resolved photoelectron spectroscopy on small tungsten cluster anions“. In: *Applied Physics A* 100.1 (2010), S. 21. ISSN: 1432-0630. DOI: 10.1007/s00339-010-5611-6 (siehe S. 21).
- [166] M. Walter, H. Häkkinen, J. Stanzel, M. Neeb und W. Eberhardt. „Symmetry-induced long-lived excited state in Au₆[−]“. In: *Phys. Rev. B* 76 (15 10/2007), S. 15542. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.155422 (siehe S. 21).
- [167] J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, R. Mitrić, C. Bürgel und V. Bonačić-Koutecký. „Size-dependent dynamics in excited states of gold clusters: From oscillatory motion to photoinduced melting“. In: *Journal of Chemical Physics* 127.16 (2007). DOI: 10.1063/1.2795727 (siehe S. 21).
- [168] J. Stanzel, M. Neeb, W. Eberhardt, P. G. Lisinetskaya, J. Petersen und R. Mitrić. „Switching from molecular to bulklike dynamics in electronic relaxation of a small gold cluster“. In: *Phys. Rev. A* 85 (1 01/2012), S. 01320. DOI: 10.1103/PhysRevA.85.013201 (siehe S. 21).
- [169] W. Huang, H.-J. Zhai und L.-S. Wang. „Probing the Interactions of O₂ with Small Gold Cluster Anions (Au[−]_{*n*} – *n* = 1–7): Chemisorption vs Physisorption“. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.12 (2010), S. 4344. DOI: 10.1021/ja910401x (siehe S. 21).

-
- [170] B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. v. Issendorff, H. Häkkinen, M. Moseler und U. Landman. „Size-Dependent Structural Evolution and Chemical Reactivity of Gold Clusters“. In: *ChemPhysChem* 8.1 (2007), S. 157. ISSN: 1439-7641. DOI: 10.1002/cphc.200600524 (siehe S. 21, 32).
- [171] Y. Dok-Kim, M. Fischer und G. Ganteför. „Origin of unusual catalytic activities of Au-based catalysts“. In: *Chemical Physics Letters* 377:1–2 (2003), S. 170. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01130-8 (siehe S. 21, 32).
- [172] L.-M. Wang und L.-S. Wang. „Probing the electronic properties and structural evolution of anionic gold clusters in the gas phase“. In: *Nanoscale* 4 (14 2012), S. 4038. DOI: 10.1039/C2NR30186E (siehe S. 21).
- [173] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai und L.-S. Wang. „On the Electronic and Atomic Structures of Small AuN- (N = 4–14) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study“. In: *Journal of Physical Chemistry A* 107:32 (2003), S. 6168. DOI: 10.1021/jp035437i (siehe S. 21, 31, 76, 84).
- [174] W. Huang, S. Bulusu, R. Pal, X. C. Zeng und L.-S. Wang. „Structural Transition of Gold Nanoclusters: From the Golden Cage to the Golden Pyramid“. In: *ACS Nano* 3.5 (2009), S. 1225. DOI: 10.1021/nn900232d (siehe S. 21).
- [175] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. v. Meer, J. T. Lyon, G. Meijer und A. Fielicke. „Structures of Neutral Au₇ Au₁₉ and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase“. In: *Science* 321:5889 (2008), S. 674. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1161166. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/321/5889/674.full.pdf> (siehe S. 21).
- [176] Y. Negishi, H. Kawamata, A. Nakajima und K. Kaya. „Photoelectron spectroscopy of tin and lead cluster anions: application of halogen-doping method“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 106:2–3 (2000), S. 117. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/S0368-2048(99)00070-5 (siehe S. 22, 34).
- [177] Bing Wang, L.M. Molina, M.J. López, A. Rubio, J. A. Alonso und M. J. Stott. „Comparative ab initio studies of small tin and lead clusters“. In: *Annalen der Physik* 510.2 (1998), S. 107. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19985100205 (siehe S. 22, 34).
- [178] P. Oelßner. „Rumpfniveau-Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Bleiclustern am VUV-Freie-Elektronen-Laser FLASH“. Diplomarbeit. Universität Rostock, 2007 (siehe S. 22, 28, 34, 36, 47).
- [179] K. Hirsch, J.T. Lau, Ph. Klar, A. Langenberg, J. Probst, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller und B.v. Issendorff. „X-ray spectroscopy on size-selected clusters in an ion trap: from the molecular limit to bulk properties“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 42:15 (2009), S. 15402. DOI: 10.1088/0953-4075/42/15/154029 (siehe S. 23).
- [180] W. Paul und M. Raether. „Das elektrische Massenfilter“. In: *Zeitschrift für Physik* 140.3 (1955), S. 262. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01328923 (siehe S. 22).

- [181] S. L. Molodtsov, S. V. Halilov, V. D. P. Servedio, W. Schneider, S. Danzenbächer, J. J. Hinarejos, M. Richter und C. Laubschat. „Cooper Minima in the Photoemission Spectra of Solids“. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (19 11/2000), S. 4184. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.4184 (siehe S. 23).
- [182] C. Kasigkeit, K. Hirsch, A. Langenberg, T. Möller, J. Probst, J. Rittmann, M. Vogel, J. Wittich, V. Zamudio-Bayer, B. v. Issendorff und T. Lau. „Higher Ionization Energies from Sequential Vacuum-Ultraviolet Multiphoton Ionization of Size-Selected Silicon Cluster Cations“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 119.20 (2015), S. 11148. DOI: 10.1021/jp511928m (siehe S. 23).
- [183] J. T. Lau, K. Hirsch, Ph. Klar, A. Langenberg, F. Lofink, R. Richter, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller und B. v. Issendorff. „X-ray spectroscopy reveals high symmetry and electronic shell structure of transition-metal-doped silicon clusters“. In: *Phys. Rev. A* 79 (5 05/2009), S. 05320. DOI: 10.1103/PhysRevA.79.053201 (siehe S. 23).
- [184] K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, F. Ameseder, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Vogel, T. Möller, Issendorff. B. v. und J. T. Lau. „ $2p$ x-ray absorption of free transition-metal cations across the $3d$ transition elements: Calcium through copper“. In: *Phys. Rev. A* 85 (6 06/2012), S. 06250. DOI: 10.1103/PhysRevA.85.062501 (siehe S. 23).
- [185] S. Peredkov, S. L. Sorensen, A. Rosso, G. Öhrwall, M. Lundwall, T. Rander, A. Lindblad, H. Bergersen, W. Pokapanich, S. Svensson, O. Björneholm, N. Mårtensson und M. Tchapyguine. „Size determination of free metal clusters by core-level photoemission from different initial charge states“. In: *Phys. Rev. B* 76 (8 08/2007), S. 08140. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.081402 (siehe S. 24, 34).
- [186] M. Tchapyguine, G. Öhrwall, T. Andersson, S. Svensson, O. Björneholm, M. Huttula, M. Mikkilä, S. Urpelainen, S. Osmekhin, A. Caló, S. Aksela und H. Aksela. „Size-dependent evolution of electronic structure in neutral Pb clusters—As seen by synchrotron-based X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195 (2014), S. 55. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.05.011 (siehe S. 24, 26).
- [187] Tomas Andersson, Chaofan Zhang, Maxim Tchapyguine, Svante Svensson, Nils Mårtensson und Olle Björneholm. „The electronic structure of free aluminum clusters: Metallicity and plasmons“. In: *Journal of Chemical Physics* 136.20 (2012). DOI: 10.1063/1.4718362 (siehe S. 24, 26, 29).
- [188] M.-H. Mikkilä, M. Tchapyguine, K. Jänkälä, T. Andersson, C. Zhang, O. Björneholm und M. Huttula. „Size-dependent study of Rb and K clusters using core and valence level photoelectron spectroscopy“. In: *The European Physical Journal D* 64.2 (2011), S. 347. ISSN: 1434-6079. DOI: 10.1140/epjd/e2011-20239-4 (siehe S. 24).

-
- [189] M.-H. Mikkilä, M. Tchaplyguine, S. Urpelainen, K. Jänkälä, O. Björneholm und M. Huttula. „Photoelectron spectroscopy of unsupported bismuth clusters: Size related effects of metallic properties“. In: *Journal of Applied Physics* 112.8 (2012). DOI: 10.1063/1.4759324 (siehe S. 24).
- [190] S. Osmekhin, M. Tchaplyguine, M.-H. Mikkilä, M. Huttula, T. Andersson, O. Björneholm und S. Aksela. „Size-dependent transformation of energy structure in free tin clusters studied by photoelectron spectroscopy“. In: *Phys. Rev. A* 81 (2 02/2010), S. 02320. DOI: 10.1103/PhysRevA.81.023203 (siehe S. 24).
- [191] C. Zhang, T. Andersson, S. Svensson, O. Björneholm und M. Tchaplyguine. „Core-shell structure in self-assembled lead/lead-oxide nanoclusters revealed by photoelectron spectroscopy“. In: *Phys. Rev. B* 87 (3 01/2013), S. 03540. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.035402 (siehe S. 24).
- [192] S. Urpelainen, M. Tchaplyguine, M.-H. Mikkilä, K. Kooser, T. Andersson, C. Zhang, E. Kukk, O. Björneholm und M. Huttula. „Size evolution of electronic properties in free antimony nanoclusters“. In: *Phys. Rev. B* 87 (3 01/2013), S. 03541. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.035411 (siehe S. 24, 26, 29).
- [193] V. Ayvazyan, N. Baboi, J. Bähr, V. Balandin, B. Beutner, A. Brandt, I. Bohnet, A. Bolzmann, R. Brinkmann, O. I. Brovko, J. P. Carneiro, S. Casalbuoni, M. Castellano, P. Castro, L. Catani, E. Chiadroni, S. Choroba, A. Cianchi, H. Delsim-Hashemi, Pirro. G. Di, M. Dohlus, S. Düsterer, H. T. Edwards, B. Faatz, A. A. Fateev, J. Feldhaus, K. Flöttmann, J. Frisch, L. Fröhlich, T. Garvey, U. Gensch, N. Golubeva, H.-J. Grabosch, B. Grigoryan, O. Grimm, U. Hahn, J. H. Han, M. V. Hartrott, K. Honkavaara, M. Hüning, R. Ischebeck, E. Jaeschke, M. Jablonka, R. Kammering, V. Katalev, B. Keitel, S. Khodyachykh, Y. Kim, V. Kocharyan, M. Körfer, M. Kollwe, D. Kostin, D. Krämer, M. Krassilnikov, G. Kube, L. Lilje, T. Limberg, D. Lipka, F. Lühl, M. Luong, C. Magne, J. Menzel, P. Michelato, V. Miltchev, M. Minty, W. D. Möller, L. Monaco, W. Müller, M. Nagl, O. Napoly, P. Nicolosi, D. Nölle, T. Nuez, A. Oppelt, C. Pagani, R. Paparella, B. Petersen, B. Petrosyan, J. Pflüger, P. Piot, E. Plönjes, L. Poletto, D. Proch, D. Pugachov, K. Rehlich, D. Richter, S. Riemann, M. Ross, J. Rossbach, M. Sachwitz, E. L. Saldin, W. Sandner, H. Schlarb, B. Schmidt, M. Schmitz, P. Schmüser, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller, H.-J. Schreiber, S. Schreiber, A. V. Shabunov, D. Sertore, S. Setzer, S. Simrock, E. Sombrowski, L. Staykov, B. Steffen, F. Stephan, F. Stulle, K. P. Sytchev, H. Thom, K. Tiedtke, M. Tischer, R. Treusch, D. Trines, I. Tsakov, A. Vardanyan, R. Wanzenberg, T. Weiland, H. Weise, M. Wendt, I. Will, A. Winter, K. Wittenburg, M. V. Yurkov, I. Zagorodnov, P. Zambolin und K. Zapfe. „First operation of a free-electron laser generating GW power radiation at 32 nm wavelength“. In: *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 37.2 (2006), S. 297. ISSN: 1434-6079. DOI: 10.1140/epjd/e2005-00308-1 (siehe S. 24, 46).
- [194] V. Senz, T. Fischer, P. Oelßner, J. Tiggesbäumker, J. Stanzel, C. Bostedt, H. Thomas, M. Schöffler, L. Foucar, M. Martins, J. Neville, M. Neeb, Th. Möller, W. Wurth, E. Rühl, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, W. Eberhardt, G. Ganteför, R. Treusch, P.

- Radcliffe und K.-H. Meiwes-Broer. „Core-Hole Screening as a Probe for a Metal-to-Nonmetal Transition in Lead Clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (13 04/2009), S. 13830. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.138303 (siehe S. 24, 28, 29, 34, 47, 71, 72, 74, 76, 89).
- [195] T. Schramm, G. Ganteför, A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber und B.v. Issendorff. „Photoelectron spectroscopy of size-selected cluster ions using synchrotron radiation“. In: *Applied Physics A* 115.3 (2014), S. 771. ISSN: 1432-0630. DOI: 10.1007/s00339-014-8434-z (siehe S. 24).
- [196] J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes und P. Lievens. „Structures of Silicon Cluster Cations in the Gas Phase“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.3 (2009), S. 1115. DOI: 10.1021/ja807518y (siehe S. 26).
- [197] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even und F. Hensel. „Size dependence of the gradual transition to metallic properties in isolated mercury clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (20 11/1987), S. 2319. DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.2319 (siehe S. 27).
- [198] G. Bertsch. „An RPA program for jellium spheres“. In: *Computer Physics Communications* 60.2 (1990), S. 247. ISSN: 0010-4655. DOI: 10.1016/0010-4655(90)90011-0 (siehe S. 28).
- [199] O. C. Thomas, W. Zheng, S. Xu und K. H. Bowen. „Onset of Metallic Behavior in Magnesium Clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (21 11/2002), S. 21340. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.213403 (siehe S. 28).
- [200] Jinlan Wang, Guanghou Wang und Jijun Zhao. „Density-functional study of Au_n ($n=2..20$ clusters: Lowest-energy structures and electronic properties“. In: *Phys. Rev. B* 66 (3 07/2002), S. 03541. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.035418 (siehe S. 28).
- [201] J. Heinzelmann, P. Kruppa, S. Proch, Y. Dok-Kim und G. Ganteför. „Electronic relaxation in lead clusters: An indicator of non-metallic behavior“. In: *Chemical Physics Letters* 603 (2014), S. 1. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.04.034 (siehe S. 29).
- [202] S. Peters, S. Peredkov, B. Balkaya, N. Ferretti, M. Neeb und W. Eberhardt. „Evolution of metallic screening in small metal clusters probed by PCI-Auger spectroscopy“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (33 2010), S. 9867. DOI: 10.1039/C004334F (siehe S. 29).
- [203] D. Bauer. „Modeling the core-hole screening in jellium clusters using density functional theory“. In: *New Journal of Physics* 14.5 (2012), S. 05501 (siehe S. 29–31).
- [204] M. Tchapyguine, S. Peredkov, A. Rosso, I. Bradeanu, G. Öhrwall, S. Legendre, S. Sorensen, N. Mårtensson, S. Svensson und O. Björneholm. „Absolute core-level binding energy shifts between atom and solid: The Born–Haber cycle revisited for free nanoscale metal clusters“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 166–167 (2008), S. 38. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2008.05.001 (siehe S. 30, 76).

-
- [205] B. Johansson und N. Mårtensson. „Core-level binding-energy shifts for the metallic elements“. In: *Phys. Rev. B* 21 (10 05/1980), S. 4427. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.4427 (siehe S. 30).
- [206] P. E. Siegel und K. P. Severin. „The First Documented Prehistoric Gold-Copper Alloy Artefact from the West Indies“. In: *Journal of Archaeological Science* 20.1 (1993), S. 67. ISSN: 0305-4403. DOI: 10.1006/jasc.1993.1005 (siehe S. 31).
- [207] A. Gopher, T. Tsuk, S. Shalev und R. Gophna. „Earliest Gold Artifacts in the Levant“. In: *Current Anthropology* 31.4 (1990), S. 436 (siehe S. 31).
- [208] P. Pyykkö. „Relativistic effects in structural chemistry“. In: *Chemical Reviews* 88.3 (1988), S. 563. DOI: 10.1021/cr00085a006 (siehe S. 31, 32).
- [209] P. Pyykkö. „Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought“. In: *Annual review of physical chemistry* 63 (2012), S. 45–6. ISSN: 0066-426X. DOI: 10.1146/annurev-physchem-032511-143755 (siehe S. 31).
- [210] S. Kupratakuln. „Relativistic electron band structure of gold“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 3.2S (1970), S10. DOI: 10.1088/0022-3719/3/2S/301 (siehe S. 31).
- [211] M. Niemietz, P. Gerhardt, G. Ganteför und Y. D. Kim. „Relaxation dynamics of the Au³⁻ and Au⁶⁻ cluster anions“. In: *Chemical Physics Letters* 380.1–2 (2003), S. 99. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/j.cpllett.2003.09.008 (siehe S. 31).
- [212] K. Michaelian, N. Rendón und I. L. Garzón. „Structure and energetics of Ni Ag and Au nanoclusters“. In: *Phys. Rev. B* 60 (3 07/1999), S. 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.2000 (siehe S. 31, 84).
- [213] H. Häkkinen und U. Landman. „Gold clusters (Au_N, 2 < N < 10) and their anions“. In: *Phys. Rev. B* 62 (4 07/2000), R2287. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.R2287 (siehe S. 31, 76, 84).
- [214] X Xing, B. Yoon, U. Landman und J.H. Parks. „Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs“. In: *Phys. Rev. B* 74 (16 10/2006), S. 16542. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.165423 (siehe S. 31, 84).
- [215] W.A. Saunders. „Fission and liquid-drop behavior of charged gold clusters“. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (25 06/1990), S. 3046. DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.3046 (siehe S. 32, 86, 87).
- [216] J. Ziegler, G. Dietrich, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard und C. Walther. „Multicollision-induced dissociation of multiply charged gold clusters Au_n²⁺ n = 7–35 and Au_n³⁺ n = 19–35“. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 202.1–3 (2000), S. 47. ISSN: 1387-3806. DOI: 10.1016/S1387-3806(00)00207-4 (siehe S. 32).
- [217] J. Ziegler, G. Dietrich, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard und C. Walther. „Dissociation pathways of doubly and triply charged gold clusters“. In: *Hyperfine Interactions* 115.1 (1998), S. 171. ISSN: 1572-9540. DOI: 10.1023/A:1012661008519 (siehe S. 32).

- [218] S. Hong, J.-P. Candelone, C. C. Patterson und C. F. Boutron. „Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations“. In: *Science* 265.5180 (1994), S. 1841. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.265.5180.1841. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/265/5180/1841.full.pdf> (siehe S. 33).
- [219] P. De Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc und J.-P. Moalic. „Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth“. In: *Nature* 422.6934 (2003), S. 876. DOI: 10.1038/nature01541 (siehe S. 33).
- [220] X.-P. Li, W.-C. Lu, C.Z. Wang und K.M. Ho. „Structures of Pb_n ($n = 21-30$) clusters from first-principles calculations“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.46 (2010), S. 46550 (siehe S. 33).
- [221] R. Kelting, R. Otterstätter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs und M. Kappes. „Structures and energetics of small lead cluster ions“. In: *Journal of Chemical Physics* 134.2 (2011). DOI: 10.1063/1.3518040 (siehe S. 33).
- [222] P. Gangopadhyay und J.M. Lisy. „A novel target manipulation technique used in generating bare metal cluster ions for catalytic research“. In: *Review of Scientific Instruments* 62.2 (1991), S. 502. DOI: 10.1063/1.1142094 (siehe S. 36).
- [223] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento und W.-D. Schneider. „Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup“. In: *Review of Scientific Instruments* 68.5 (1997), S. 1986. DOI: 10.1063/1.1148113 (siehe S. 36).
- [224] A. Kickermann. „Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Goldclustern“. Diplomarbeit. Universität Rostock, 2009 (siehe S. 36).
- [225] M. Köther. „4f-Photoelektronenspektroskopie von Bleiclustern am FLASH“. Diplomarbeit. Universität Rostock, 2011 (siehe S. 36, 47).
- [226] T. Fischer. „Untersuchung von massenselektierten Clustern mittels VUV-Lasern: Photoelektronenspektroskopie massenselektierter Cluster mit Lasern extrem kurzer Wellenlänge“. Diss. Konstanz: Universität Konstanz, 2008 (siehe S. 36, 47).
- [227] W. C. Wiley und I. H. McLaren. „Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“. In: *Review of Scientific Instruments* 26.12 (1955), S. 1150. DOI: 10.1063/1.1715212 (siehe S. 37).
- [228] R. E. Imhof, A. Adams und G. C. King. „Energy and time resolution of the 180 degrees hemispherical electrostatic analyser“. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 9.2 (1976), S. 13 (siehe S. 38).
- [229] J. N. H. Brunt, F. H. Read und G. C. King. „The realisation of high energy resolution using the hemispherical electrostatic energy selector in electron impact spectrometry“. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 10.2 (1977), S. 13 (siehe S. 38).
- [230] I. Lindau und S. B. M. Hagstrom. „High resolution electron energy analyser at ultrahigh vacuum conditions“. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 4.12 (1971), S. 93. DOI: 10.1088/0022-3735/4/12/002 (siehe S. 38).

-
- [231] F. Hadjarab und J. L. Erskine. „Image properties of the hemispherical analyzer applied to multichannel energy detection“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 36.3 (1985), S. 227. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(85)80021-9 (siehe S. 38).
- [232] E. P. Benis, K. Zaharakis, M. M. Voultsidou, T. J. M. Zouros, M. Stöckli, P. Richard und S. Hagmann. „A new hemispherical analyser with 2-D {PSD} and focusing lens for use in 0° electron spectroscopy“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 146.1-4 (1998), S. 120. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00482-0 (siehe S. 38).
- [233] C. Biswas, A. K. Shukla, S. Banik, V. K. Ahire und S. R. Barman. „Plasmons in core-level photoemission spectra of Al(111)“. In: *Phys. Rev. B* 67 (16 04/2003), S. 16541. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.165416 (siehe S. 38).
- [234] T. Braun. „Entwicklung und Charakterisierung einer Elektronenlinse für abbildende Photoelektronenspektroskopie“. Diss. Freie Universität Berlin, 2009 (siehe S. 38).
- [235] L. Plucinski, A. Oelsner, F. Matthes und C.M. Schneider. „A hemispherical photoelectron spectrometer with 2-dimensional delay-line detector and integrated spin-polarization analysis“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 181.2-3 (2010), S. 215. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2010.05.005 (siehe S. 38).
- [236] M. Greif, L. Castiglioni, D. Becker-Koch, J. Osterwalder und M. Hengsberger. „Acquisition of photoelectron diffraction patterns with a two-dimensional wide-angle electron analyzer“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 197 (2014), S. 30. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.08.007 (siehe S. 39).
- [237] Specs Berlin. *Teschnische Beschreibung des Analysators*. Specs Berlin, 2008 (siehe S. 39).
- [238] J. L. Wiza. „Microchannel plate detectors“. In: *Nuclear Instruments and Methods* 162.1 (1979), S. 587. ISSN: 0029-554X. DOI: 10.1016/0029-554X(79)90734-1 (siehe S. 41).
- [239] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki und H. Schmidt-Böcking. „Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy“. In: *Review of Scientific Instruments* 72.10 (2001), S. 3968. DOI: 10.1063/1.1405781 (siehe S. 41, 44).
- [240] I. Ali, R. Dörner, O. Jagutzki, S. Nüttgens, V. Mergel, L. Spielberger, Kh. Khayat, T. Vogt, H. Bräuning, K. Ullmann, R. Moshhammer, J. Ullrich, S. Hagmann, K.-O. Groeneveld, C.L. Cocke und H. Schmidt-Böcking. „Multi-hit detector system for complete momentum balance in spectroscopy in molecular fragmentation processes“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*

- B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 149.4 (1999), S. 490. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00916-1 (siehe S. 41).
- [241] S.E. Sobottka und M.B. Williams. „Delay line readout of microchannel plates“. In: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 35.1 (02/1988), S. 348. ISSN: 0018-9499. DOI: 10.1109/23.12740 (siehe S. 41).
- [242] „Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen - Eine Einführung“. In: (). DOI: 10.1007/978-3-663-11039-2 (siehe S. 46).
- [243] Z. Huang und K.-J. Kim. „Review of x-ray free-electron laser theory“. In: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* 10 (3 03/2007), S. 03480. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.10.034801 (siehe S. 46).
- [244] B. WJ. McNeil und N. R. Thompson. „X-ray free-electron lasers“. In: *Nature photonics* 4.12 (2010), S. 814. DOI: 10.1038/nphoton.2010.239 (siehe S. 46).
- [245] J. M. J. Madey. „Stimulated Emission of Bremsstrahlung in a Periodic Magnetic Field“. In: *Journal of Applied Physics* 42.5 (1971), S. 1906. DOI: 10.1063/1.1660466 (siehe S. 46).
- [246] Luis. R. Elias, William. M. Fairbank, John. M. J. Madey, H. Alan. Schwettman und Todd. I. Smith. „Observation of Stimulated Emission of Radiation by Relativistic Electrons in a Spatially Periodic Transverse Magnetic Field“. In: *Phys. Rev. Lett.* 36 (13 03/1976), S. 717. DOI: 10.1103/PhysRevLett.36.717 (siehe S. 46).
- [247] D. A. G. Deacon, L. R. Elias, J. M. J. Madey, G. J. Ramian, H. A. Schwettman und T. I. Smith. „First Operation of a Free-Electron Laser“. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (16 04/1977), S. 892. DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.892 (siehe S. 46).
- [248] H.J. Eichler und J. Eichler. *Laser: Bauformen Strahlführung Anwendungen*. Springer-Verlag, 2010 (siehe S. 46).
- [249] J. Feldhaus, J. Arthur und J. B. Hastings. „X-ray free-electron lasers“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 38.9 (2005), S79. DOI: 10.1088/0953-4075/38/9/023 (siehe S. 46).
- [250] AM. Kondratenko und EL. Saldin. „Generating of coherent radiation by a relativistic electron beam in an undulator“. In: *Particle Accelerators* 10.3-4 (1980), S. 207 (siehe S. 46).
- [251] S. V. Milton, E. Gluskin, N. D. Arnold, C. Benson, W. Berg, S. G. Biedron, M. Borland, Y.-C. Chae, R. J. Dejus, Hartog. P. K. Den, B. Deriy, M. Erdmann, Y. I. Eidelman, M. W. Hahne, Z. Huang, K.-J. Kim, J. W. Lewellen, Y. Li, A. H. Lumpkin, O. Makarov, E. R. Moog, A. Nassiri, V. Sajaev, R. Soliday, B. J. Tieman, E. M. Trakhtenberg, G. Travish, I. B. Vasserman, N. A. Vinokurov, X. J. Wang, G. Wiemerslage und B. X. Yang. „Exponential Gain and Saturation of a Self-Amplified Spontaneous Emission Free-Electron Laser“. In: *Science* 292.5524 (2001), S. 2037. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1059955. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/292/5524/2037.full.pdf> (siehe S. 46).

-
- [252] M. J. Hogan, C. Pellegrini, J. Rosenzweig, S. Anderson, P. Frigola, A. Tremaine, C. Fortgang, D. C. Nguyen, R. L. Sheffield, J. Kinross-Wright, A. Varfolomeev, A. A. Varfolomeev, S. Tolmachev und Roger Carr. „Measurements of Gain Larger than 10^5 at $12\mu\text{m}$ in a Self-Amplified Spontaneous-Emission Free-Electron Laser“. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (22 11/1998), S. 4867. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.4867 (siehe S. 46, 47).
- [253] J. Andruszkow, B. Aune, V. Ayvazyan, N. Baboi, R. Bakker, V. Balakin, D. Barni, A. Bazhan, M. Bernard, A. Bosotti, J. C. Bourdon, W. Brefeld, R. Brinkmann, S. Buhler, J.-P. Carneiro, M. Castellano, P. Castro, L. Catani, S. Chel, Y. Cho, S. Choroba, E. R. Colby, W. Decking, P. Den Hartog, M. Desmons, M. Dohlus, D. Edwards, H. T. Edwards, B. Faatz, J. Feldhaus, M. Ferrario, M. J. Fitch, K. Flöttmann, M. Fouaidy, A. Gamp, T. Garvey, C. Gerth, M. Geitz, E. Gluskin, V. Gretchko, U. Hahn, W. H. Hartung, D. Hubert, M. Hüning, R. Ischebek, M. Jablonka, J. M. Joly, M. Juillard, T. Junquera, P. Jurkiewicz, A. Kabel, J. Kahl, H. Kaiser, T. Kamps, V. V. Katelev, J. L. Kirchgessner, M. Körfer, L. Kravchuk, G. Kreps, J. Krzywinski, T. Lokajczyk, R. Lange, B. Leblond, M. Leenen, J. Lesrel, M. Liepe, A. Liero, T. Limberg, R. Lorenz, Lu Hui Hua, Lu Fu Hai, C. Magne, M. Maslov, G. Materlik, A. Matheisen, J. Menzel, P. Michelato, W.-D. Möller, A. Mosnier, U.-C. Müller, O. Napoly, A. Novokhatski, M. Omeich, H. S. Padamsee, C. Pagani, F. Peters, B. Petersen, P. Pierini, J. Pflüger, P. Piot, B. Phung Ngoc, L. Plucinski, D. Proch, K. Rehlich, S. Reiche, D. Reschke, I. Reyzl, J. Rosenzweig, J. Rossbach, S. Roth, E. L. Saldin, W. Sandner, Z. Sanok, H. Schlarb, G. Schmidt, P. Schmüser, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller, H.-J. Schreiber, S. Schreiber, P. Schütt, J. Sekutowicz, L. Serafini, D. Sertore, S. Setzer, S. Simrock, B. Sonntag, B. Sparr, F. Stephan, V. A. Sytchev, S. Tazzari, F. Tazzioli, M. Tigner, M. Timm, M. Tonutti, E. Trakhtenberg, R. Treusch, D. Trines, V. Verzilov, T. Vielitz, V. Vogel, G. v. Walter, R. Wanzenberg, T. Weiland, H. Weise, J. Weisend, M. Wendt, M. Werner, M. M. White, I. Will, S. Wolff, M. V. Yurkov, K. Zapfe, P. Zhogolev und F. Zhou. „First Observation of Self-Amplified Spontaneous Emission in a Free-Electron Laser at 109 nm Wavelength“. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (18 10/2000), S. 3825. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.3825 (siehe S. 46, 47).
- [254] L. Lilje, E. Kako, D. Kostin, A. Matheisen, W.-D. Möller, D. Proch, D. Reschke, K. Saito, P. Schmüser, S. Simrock, T. Suzuki und K. Twarowski. „Achievement of 35 MV/m in the superconducting nine-cell cavities for {TESLA}“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 524.1–3 (2004), S. 1. ISSN: 0168-9002. DOI: 10.1016/j.nima.2004.01.045 (siehe S. 47).
- [255] V. Ayvazyan, N. Baboi, I. Bohnet, R. Brinkmann, M. Castellano, P. Castro, L. Catani, S. Choroba, A. Cianchi, M. Dohlus, H. T. Edwards, B. Faatz, A. A. Fateev, J. Feldhaus, K. Flöttmann, A. Gamp, T. Garvey, H. Genz, Ch. Gerth, V. Gretchko, B. Grigoryan, U. Hahn, C. Hessler, K. Honkavaara, M. Hüning, R. Ischebeck, M. Jablonka, T. Kamps, M. Körfer, M. Krassilnikov, J. Krzywinski, M. Liepe, A. Liero, T. Limberg, H. Loos, M. Luong, C. Magne, J. Menzel, P. Michelato, M. Minty, U.-C. Müller, D. Nölle, A. Novokhatski, C. Pagani, F. Peters, J. Pflüger, P. Piot, L. Plucinski, K. Rehlich, I.

- Reyzl, A. Richter, J. Rossbach, E. L. Saldin, W. Sandner, H. Schlarb, G. Schmidt, P. Schmüser, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller, H.-J. Schreiber, S. Schreiber, D. Sertore, S. Setzer, S. Simrock, R. Sobierajski, B. Sonntag, B. Steeg, F. Stephan, K. P. Sytchev, K. Tiedtke, M. Tonutti, R. Treusch, D. Trines, D. Türke, V. Verzilov, R. Wanzenberg, T. Weiland, H. Weise, M. Wendt, I. Will, S. Wolff, K. Wittenburg, M. V. Yurkov und K. Zapfe. „Generation of GW Radiation Pulses from a VUV Free-Electron Laser Operating in the Femtosecond Regime“. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (10 02/2002), S. 10480. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.104802 (siehe S. 47, 72).
- [256] Wet. al. Ackermann, G. Asova, V. Ayvazyan, A. Azima, N. Baboi, J. Bähr, V. Balandin, B. Beutner, A. Brandt, A. Bolzmann u. a. „Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window“. In: *Nat. Photonics.* 1.6 (2007), S. 336. DOI: 10.1038/nphoton.2007.76 (siehe S. 47, 72).
- [257] G. van Rossum und Fl. Drake Jr. „Extending and embedding Python Release 2.7“. In: *Python Software Foundation, Wolfboro Falls* (2010) (siehe S. 49).
- [258] IgorPro. „WaveMetrics“. In: *Inc.: Lake Oswego, OR* (1996) (siehe S. 49).
- [259] R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag. „Absorption Measurements of Copper Silver Tin Gold and Bismuth in the Far Ultraviolet“. In: *Physics Letters A* 25.3 (1967), S. 205. ISSN: 0375-9601. DOI: 10.1016/0375-9601(67)90859-6 (siehe S. 50, 64).
- [260] F. Löhl, V. Arsov, M. Felber, K. Hacker, W. Jalmuzna, B. Lorbeer, F. Ludwig, K.-H. Matthiesen, H. Schlarb, B. Schmidt, P. Schmüser, S. Schulz, J. Szewinski, A. Winter und J. Zemella. „Electron Bunch Timing with Femtosecond Precision in a Superconducting Free-Electron Laser“. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (14 04/2010), S. 14480. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.144801 (siehe S. 55).
- [261] S. Palutke, N. C. Gerken, K. Mertens, S. Klumpp, A. Mozzanica, B. Schmitt, C. Wunderer, H. Graafsma, K.-H. Meiwes-Broer, W. Wurth und M. Martins. „Spectrometer for shot-to-shot photon energy characterization in the multi-bunch mode of the free electron laser at Hamburg“. In: *Review of Scientific Instruments* 86.11 (2015). DOI: 10.1063/1.4936293 (siehe S. 55).
- [262] M. Mehta und C. S. Fadley. „Angular-dependent X-ray photoemission study of oxidized silicon at low X-ray incidence angles“. In: *Chemical Physics Letters* 46.2 (1977), S. 225. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/0009-2614(77)85248-2 (siehe S. 60, 82).
- [263] C. Jacoboni und L. Reggiani. „The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials“. In: *Rev. Mod. Phys.* 55 (3 07/1983), S. 645. DOI: 10.1103/RevModPhys.55.645 (siehe S. 60).
- [264] Yoshikawa Hideki, Shimizu Ryuichi und Z.-J. Ding. „Energy loss functions derived by Monte Carlo simulation from the Au 4f XPS spectrum“. In: *Surface Science* 261.1 (1992), S. 403. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90252-2 (siehe S. 60).

-
- [265] Z.-J. Ding und R. Shimizu. „A Monte Carlo modeling of electron interaction with solids including cascade secondary electron production“. In: *Scanning* 18.2 (1996), S. 92. ISSN: 1932-8745. DOI: 10.1002/sca.1996.4950180204 (siehe S. 60).
- [266] Zengming Zhang, Takanori Koshikawa, Takeshi Iyasu, Ryuichi Shimizu, Keisuke Goto und Akihiro Tanaka. „Monte-Carlo simulation of x-ray photoelectron emission from silver“. In: *Surface and Interface Analysis* 35.10 (2003), S. 818. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.1609 (siehe S. 60).
- [267] R. Shimizu und D. Ze-Jun. „Monte Carlo modelling of electron-solid interactions“. In: *Reports on Progress in Physics* 55.4 (1992), S. 48. DOI: 10.1088/0034-4885/55/4/002 (siehe S. 60).
- [268] T. Koshikawa und R. Shimizu. „A Monte Carlo calculation of low-energy secondary electron emission from metals“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 7.9 (1974), S. 130 (siehe S. 60, 66, 67).
- [269] M. Dapor. „Computer simulation of electron transport in solids with applications to materials analysis and characterization“. Diss. University of Trento, 2013 (siehe S. 60, 67, 68).
- [270] Simone Taioli, Stefano Simonucci, Lucia Calliari und Maurizio Dapor. „Electron spectroscopies and inelastic processes in nanoclusters and solids: Theory and experiment“. In: *Physics Reports* 493.5 (2010), S. 237. ISSN: 0370-1573. DOI: 10.1016/j.physrep.2010.04.003 (siehe S. 60, 65–67, 83).
- [271] M. Dapor. „Monte Carlo Simulation of Secondary Electron Emission from Dielectric Targets“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 402.1 (2012), S. 01200. DOI: 10.1088/1742-6596/402/1/012003 (siehe S. 60).
- [272] M. Dapor. „Monte Carlo Strategies“. In: *Transport of Energetic Electrons in Solids: Computer Simulation with Applications to Materials Analysis and Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2014, S. 49. ISBN: 978-3-319-03883-4. DOI: 10.1007/978-3-319-03883-4_5 (siehe S. 60).
- [273] Hans Bichsel. „Inelastic electronic collision cross sections for Monte Carlo calculations“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 52.2 (1990), S. 136. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/0168-583X(90)90581-E (siehe S. 60, 65, 83).
- [274] Guoxin Cheng und Lie Liu. „Monte Carlo modeling of secondary electron emission and its incorporation in particle simulations of electron-surface interaction“. In: *Computer Physics Communications* 182.6 (2011), S. 1295. ISSN: 0010-4655. DOI: 10.1016/j.cpc.2011.03.002 (siehe S. 60).
- [275] P. Hovington, D. Drouin und R. Gauvin. „CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction —part I: Description of the program“. In: *Scanning* 19.1 (1997), S. 1. ISSN: 1932-8745. DOI: 10.1002/sca.4950190101 (siehe S. 60).

- [276] J.-Ch. Kuhr und H.-J. Fitting. „Monte-Carlo Simulation of Low Energy Electron Scattering in Solids“. In: *physica status solidi (a)* 172.2 (1999), S. 433. ISSN: 1521-396X. DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199904)172:2<433::AID-PSSA433>3.0.CO;2-X (siehe S. 60).
- [277] M. Kotera, K. Murata und K. Nagami. „Monte Carlo simulation of 1–10 KeV electron scattering in a gold target“. In: *Journal of Applied Physics* 52.2 (1981), S. 997. DOI: 10.1063/1.328746 (siehe S. 60).
- [278] R. Stuart, F. Wooten und W. E. Spicer. „Monte Carlo Calculations Pertaining to the Transport of Hot Electrons in Metals“. In: *Phys. Rev.* 135 (2A 07/1964), A495. DOI: 10.1103/PhysRev.135.A495 (siehe S. 60).
- [279] J.-Ch. Kuhr und H.-J. Fitting. „Monte Carlo simulation of electron emission from solids“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 105.2–3 (1999), S. 257. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/S0368-2048(99)00082-1 (siehe S. 60).
- [280] J.P. Ganachaud und M. Cailler. „A Monte-Carlo calculation of the secondary electron emission of normal metals: I. The model“. In: *Surface Science* 83.2 (1979), S. 498. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(79)90059-1 (siehe S. 60).
- [281] H. T. Nguyen-Truong. „Determination of the maximum energy loss for electron stopping power calculations and its effect on backscattering electron yield in Monte-Carlo simulations applying continuous slowing-down approximation“. In: *Journal of Applied Physics* 114.16 (2013). DOI: 10.1063/1.4827843 (siehe S. 60).
- [282] J. M. Fernandez-Varea, J. D. Martinez und F. Salvat. „A simplified method for the detailed Monte Carlo simulation of electron transport“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 24.6 (1991), S. 81. DOI: 10.1088/0022-3727/24/6/004 (siehe S. 60).
- [283] J. Baró, J. Sempau, J. M. Fernández-Varea und F. Salvat. „Simplified Monte Carlo simulation of elastic electron scattering in limited media“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 84.4 (1994), S. 465. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/0168-583X(94)95341-4 (siehe S. 60).
- [284] R.H. Williams, G.P. Srivastava und I.T. McGovern. „Photoelectron spectroscopy of solids and their surfaces“. In: *Reports on Progress in Physics* 43.12 (1980), S. 135 (siehe S. 60).
- [285] C. S. Fadley. „Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Progress in Surface Science* 16.3 (1984), S. 275. ISSN: 0079-6816. DOI: 10.1016/0079-6816(84)90001-7 (siehe S. 60).
- [286] Pierre Bouguer. *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. Jombert, 1729 (siehe S. 64).
- [287] „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten“. In: *Annalen der Physik* 162.5 (1852), S. 78 (siehe S. 64).

-
- [288] J. Leiro, E. Minni und E. Suoninen. „Study of plasmon structure in XPS spectra of silver and gold“. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 13.1 (1983), S. 21 (siehe S. 64).
- [289] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. „Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range“. In: *Surface and Interface Analysis* 43.3 (2011), S. 689. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.3522 (siehe S. 65, 83).
- [290] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura und C. J. Powell. „Experimental determination of electron inelastic mean free paths in 13 elemental solids in the 50 to 5000 eV energy range by elastic-peak electron spectroscopy“. In: *Surface and Interface Analysis* 37.11 (2005), S. 833. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.2102 (siehe S. 65, 83).
- [291] C. J. Powell und A. Jablonski. „Evaluation of Calculated and Measured Electron Inelastic Mean Free Paths Near Solid Surfaces“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28.1 (1999), S. 19. DOI: 10.1063/1.556035 (siehe S. 65, 83).
- [292] J.C. Ashley. „Energy loss rate and inelastic mean free path of low-energy electrons and positrons in condensed matter“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 50.2 (1990), S. 323. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(90)87075-Y (siehe S. 65, 83).
- [293] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. „Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range“. In: *Surface and Interface Analysis* 17.13 (1991), S. 911. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.740171304 (siehe S. 65, 83).
- [294] M. P. Seah und W. A. Dench. „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“. In: *Surface and Interface Analysis* 1.1 (1979), S. 2. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.740010103 (siehe S. 65, 83).
- [295] D. Liljequist. „A simple calculation of inelastic mean free path and stopping power for 50 eV–50 keV electrons in solids“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 16.8 (1983), S. 156. DOI: 10.1088/0022-3727/16/8/023 (siehe S. 65, 83).
- [296] C.J. Tung, J.C. Ashley und R.H. Ritchie. „Electron inelastic mean free paths and energy losses in solids II“. In: *Surface Science* 81.2 (1979), S. 427. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(79)90110-9 (siehe S. 65, 83).
- [297] D. Norman und D.P. Woodruff. „The energy dependence of the electron inelastic scattering mean-free-path in gold“. In: *Solid State Communications* 22.11 (1977), S. 711. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/0038-1098(77)90256-3 (siehe S. 65, 83).
- [298] H. T. Nguyen-Truong. „Penn Algorithm Including Damping for Calculating the Electron Inelastic Mean Free Path“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 119.14 (2015), S. 7883. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00403 (siehe S. 65, 66, 83).

- [299] W. H. Gries. „A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Path-lengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons“. In: *Surface and Interface Analysis* 24.1 (1996), S. 38. ISSN: 1096-9918. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199601)24:1<38::AID-SIA84>3.0.CO;2-H (siehe S. 65, 83).
- [300] P. A. Wolff. „Theory of Secondary Electron Cascade in Metals“. In: *Phys. Rev.* 95 (1 07/1954), S. 56. DOI: 10.1103/PhysRev.95.56 (siehe S. 67, 68).
- [301] M. Gryziński. „Classical Theory of Atomic Collisions. I. Theory of Inelastic Collisions“. In: *Phys. Rev.* 138 (2A 04/1965), A336. DOI: 10.1103/PhysRev.138.A336 (siehe S. 67, 68).
- [302] John C. Fuggle und Nils Mårtensson. „Core-level binding energies in metals“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 21.3 (1980), S. 275. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(80)85056-0 (siehe S. 71).
- [303] J. Bahn, P. Oelßner, M. Köther, C. Braun, V. Senz, S. Palutke, M. Martins, E. Rühl, G. Ganteför, T. Möller, B. v. Issendorff, D. Bauer, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer. „Pb 4f photoelectron spectroscopy on mass-selected anionic lead clusters at FLASH“. In: *New Journal of Physics* 14.7 (2012), S. 7500. DOI: 10.1088/1367-2630/14/7/075008 (siehe S. 71, 72).
- [304] J. C. Slater. „Atomic Shielding Constants“. In: *Phys. Rev.* 36 (1 07/1930), S. 57. DOI: 10.1103/PhysRev.36.57 (siehe S. 75).
- [305] G.K. Wertheim. „Core-electron binding energies in free and supported metal clusters“. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 66.1 (1987), S. 53. ISSN: 1431-584X. DOI: 10.1007/BF01312762 (siehe S. 76).
- [306] D. Coster und R. De L. Kronig. „New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum“. In: *Physica* 2.1 (1935), S. 13. ISSN: 0031-8914. DOI: 10.1016/S0031-8914(35)90060-X (siehe S. 76).
- [307] D. A. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold“. In: *Phys. Rev. B* 5 (12 06/1972), S. 4709. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709 (siehe S. 80).
- [308] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, St. Becker, H.-J. Kluge, M. Lindinger, L. Schweikhard, C. Walther und J. Ziegler. „Thermionic electron emission of small tungsten cluster anions on the milliseconds time scale“. In: *Journal of Chemical Physics* 110.17 (1999), S. 8754. DOI: 10.1063/1.478783 (siehe S. 87).
- [309] W.A. Saunders und N. Dam. „Liquid drop model of multiply charged metal cluster fission“. In: *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 20.1 (1991), S. 111. ISSN: 1431-5866. DOI: 10.1007/BF01543950 (siehe S. 87).
- [310] W.A. Saunders. „Metal-cluster fission and the liquid-drop model“. In: *Phys. Rev. A* 46 (11 12/1992), S. 7028. DOI: 10.1103/PhysRevA.46.7028 (siehe S. 87).
- [311] I. Richterová, J. Pavlů, Z. Němeček und J. Šafránková. „Model of secondary emission and its application on the charging of gold dust grains“. In: *Phys. Rev. B* 74 (23 12/2006), S. 23543. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.235430 (siehe S. 90).